



Universidade de Aveiro  
Ano 2015/2016

Departamento de Química

Joana Da Silva  
Fonseca

Selantes butílicos isentos de COV





Universidade de Aveiro  
Ano 2014/2015

Departamento de Química

Joana Da Silva  
Fonseca

## Selantes butílicos isentos de COV

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Carlos Manuel Santos da Silva, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e do Engenheiro Joaquim José Teles Nunes, Diretor de Desenvolvimento e Qualidade da Sika Portugal – Produtos de Construção e Indústria, S.A.



o júri

Presidente

Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco

Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons - Arguente

Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Engenheiro Joaquim José Teles Nunes - Orientador

Diretor de Desenvolvimento e Qualidade da Sika Portugal – Produtos de Construção e Indústria,  
S.A.



## Agradecimentos

Gostaria de exprimir os meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que me apoiaram e que contribuíram para a realização desta dissertação.

Ao Professor Carlos Silva, meu orientador na Universidade de Aveiro, agradeço a oportunidade de realizar esta dissertação em ambiente empresarial e todo o seu apoio e disponibilidade.

Ao Engenheiro Joaquim Teles Nunes, meu orientador na Sika Portugal, S.A., agradeço com gratidão a compreensão, disponibilidade e confiança que depositou em mim.

À Sika Portugal, S.A., pela excelente oportunidade que me proporcionou e pela forma como me acolheu nestes meses de trabalho.

Ao Sr. Carlos Humberto, pela total disponibilidade, pelo seu incentivo e por tudo o que me ensinou.

Ao Marcelo Melo, o meu sincero agradecimento pela disponibilidade e contributo para a realização desta tese.

A todas as pessoas que me ajudaram desde o primeiro momento e com quem tive o prazer de conviver na Sika, em especial ao Miguel, ao André, ao Bruno e à Patrícia.

Às minhas amigas, Elsa Matos, Fabiana Silva, Sara Moreira e ao meu amigo Fábio Silva, pelos momentos de convívio, companheirismo e apoio durante estes anos.

Ao meu querido sobrinho Carlos Rafael, pelos momentos de alegria que me proporcionou e pelas delícias das suas travessuras.

À minha família e ao Igor, obrigado por todo o vosso amor, apoio incondicional e por terem acreditado em mim até ao fim.





## Palavras-chave

Selantes butílicos, Adesivos, Borracha butílica, Aditivos de borracha

## Resumo

Os selantes butílicos, ou simplesmente mastiques, são produtos à base de borracha butílica que possibilitam a selagem, impedindo a passagem de fluidos através de superfícies e aberturas em diversos materiais. A facilidade de aplicação e a possibilidade de remoção após o seu uso, são duas vantagens que os distinguem de outros selantes, além de um rácio custo/benefício também bastante vantajoso. Estão disponíveis para venda, diluídos em solvente com aplicação a frio e isentos de solvente com aplicação a quente.

Este projeto teve como objetivo desenvolver dois selantes de borracha butílica isentos de solvente (COV) para aplicação a frio: Selbutil-1 e Selbutil-2, tendo por base os produtos atualmente preparados pela empresa que contêm solvente (Sikabutyl-1 e Sikabutyl-2). Foi necessário reformular estes produtos no sentido de manter as suas características de desempenho ou, se possível, melhorá-las, diminuindo o impacto ambiental e torná-los menos perigosos para quem os manuseia. Desta forma recorreu-se a matérias-primas alternativas, seguindo-se o desenvolvimento de formulações e produção laboratorial.

Efetou-se um planeamento fatorial de experiências usando a metodologia de desenho de misturas para otimizar a percentagem de cargas, sílicas, plasticizantes e auxiliar de processo na formulação, sendo as variáveis resposta o escorrimento e o tempo de extrusão do selante.

Os novos selantes Selbutil-1 e Selbutil-2 obtidos evidenciaram propriedades equivalentes aos de referência, nomeadamente, viscosidade, densidade, consistência e não possuem escorrimento. A única diferença foi a ausência de formação de pele, que se mostra estar associada à inclusão de solvente na preparação. As análises FTIR e os ângulos de contacto medidos sugerem que a composição à superfície do selante se modifica com a secagem do solvente possivelmente devido à migração preferencial de alguns constituintes da mistura como os plasticizantes.



## Keywords

Butyl Sealants, Adhesives, Butyl Rubber, Rubber Additives

## Abstract

The butyl sealants, or simply mastics, are butyl rubber based products that allow the sealing, preventing the passage of fluids through surfaces and openings in various materials. The ease of application and the possibility of removal after use, are two advantages that distinguish them from other sealants, as well as a quite advantageous cost / benefit ratio. They are available for sale, diluted in solvent for cold application and solvents free for heat application.

This project aimed to develop two butyl rubber sealants free of solvent (VOC) for cold use: Selbutil-1 and Selbutil-2, which were based on two products currently produced by the company containing solvent (Sikabutyl-1 and Sikabutyl-2). It was necessary to reformulate these products to maintain its performance characteristics or if possible improve them, reducing the environmental impact and make them less dangerous for those who handle them. This way we used alternative raw materials, following the development of formulations and laboratory production.

A factorial planning of experiences was developed using Mixture Design methodology to optimize the percentage of fillers, silicas, plasticizer and processing aid in the formulation, being response variables the outflow and the extruding time of the sealant.

The new sealants obtained, Selbutil-1 and Selbutil-2, revealed equivalent properties to the references, in particular, viscosity, density, consistency and do not have outflow. The only difference was absence of skin formation, being a result of inclusion the solvent in the preparation. FTIR analyses and the measured angles of contact suggest that the composition at the surface of the sealant changes with the drying of the solvent, possibly due to preferential migration of some components of the mixture, as plasticizers.



# Índice

1.	Introdução .....	1
1.1	Identificação do problema.....	1
1.2	Apresentação da empresa Sika .....	2
1.3	Fundamentos e objetivos .....	2
2.	Adesivos <i>versus</i> selantes .....	5
2.1	Propriedades dos selantes .....	5
2.1.1	Adesão e coesão.....	5
2.1.2	Tixotropia .....	6
2.2	Classificação de selantes e condições de selagem .....	7
2.3	Selantes butílicos .....	8
2.3.1	Composição de um selante butílico .....	10
2.3.2	Matérias-primas alternativas.....	17
3.	Materiais e Métodos .....	19
3.1	Método de produção .....	19
3.2	Avaliação de selantes.....	21
3.2.1	Ensaio principais .....	21
3.2.2	Ensaio complementares.....	23
3.3	Planeamento fatorial de experiências.....	30
4.	Resultados e discussão .....	35
4.1	Selante butílico para usos gerais - Selbutil-1 .....	35
4.1.1	Análise de efeitos no escorrimento.....	37
4.1.2	Análise de efeitos na extrusão .....	38
4.1.3	Análise conjunta de fatores.....	38
4.2	Selante butílico para vedação de juntas de borracha - Selbutil-2 .....	41

4.3	Formulações.....	42
4.4	Ensaaios complementares.....	44
5.	Conclusões.....	53
6.	Trabalho futuro .....	55
7.	Referências .....	57
Apêndices .....		61
Apêndice A: Equipamentos e utensílios utilizados na avaliação de selantes .....		61
Apêndice B: Interpretação de espectros .....		63

# Índice de Figuras

Figura 1: Composição dos selantes butílicos.....	1
Figura 2: Esquema do trabalho realizado para obtenção dos selantes butílicos isentos de COV.....	3
Figura 3: Mecanismo funcional dos selantes [8]. .....	5
Figura 4: Efeito do tempo no comportamento reológico dos fluidos [10]. .....	7
Figura 5: Matérias-primas usadas nas formulações dos selantes butílicos.....	8
Figura 6: Tipos de embalagens dos selantes butílicos. ....	9
Figura 7: Exemplos de aplicação de selantes butílicos em camiões e caravanas [13]. ....	9
Figura 8: Diferentes tipos de Sílicas.....	14
Figura 9: Amassadeiras do laboratório indústria. ....	19
Figura 10: Exemplo de um selante butílico sem grumos (A) e com grumos (B). ....	22
Figura 11: Exemplo de aplicação e estabilidade ao escorrimento.....	22
Figura 12: Exemplos de selantes butílicos sem migração de plasticizantes (A) e com migração de plasticizantes (B).....	23
Figura 13: Exemplo de aplicação do selante butílico sobre o papel de silicone (para analisar a formar pele).....	24
Figura 14: Exemplo de um selante butílico com formação de pele à superfície. ....	24
Figura 15: Exemplo de um selante butílico sem formação de pele. ....	24
Figura 16: Ângulos de contacto formados sobre uma superfície lisa e homogénea [23]. ...	25
Figura 17: Equipamento para medição dos ângulos de contacto (Contact Angle System OCA 20 da Dataphysics). ....	26
Figura 18: Gota de água captada pelo vídeo após cair sobre um selante butílico. ....	26
Figura 19: Espectrofotómetro FTIR com acessório ATR (computador e bancada).....	27
Figura 20: Penetrómetro de cone.....	28

Figura 21: Exemplo de um corpo de prova com selante butílico durante o ensaio de resistência ao pelado.....	30
Figura 22: Gráfico de Pareto dos efeitos na variável escorrimento.....	37
Figura 23: Gráfico de Pareto dos efeitos na variável extrusão.....	38
Figura 24: Ensaio de estabilidade ao escorrimento realizado ao Sikabutyl-1 (A) e ao Selbutil-1 (B).....	41
Figura 25: Ensaio de estabilidade ao escorrimento realizado ao Sikabutyl-2 (A) e ao Selbutil-2 (B).....	42
Figura 26: Valores médios dos ângulos de contacto para cada selante butílico.....	45
Figura 27: Comportamento hidrofóbico evidenciado pelas gotas de água sobre as superfícies dos selantes butílicos: A) Sikabutyl-1, B) Selbutil-1, C) Selbutil-1CS, D) Sikabutyl-2, E) Selbutil-2 e F) Selbutil-2CS. ....	46
Figura 28: Espectros FTIR das amostras dos selantes butílicos: Sikabutyl-1, Selbutil-1 e Selbutil-1CS. ....	47
Figura 29: Espectros FTIR das amostras dos selantes butílicos: Sikabutyl-2, Selbutil-2 e Selbutil-2CS. ....	47
Figura 30: Selantes butílicos após o ensaio de estabilidade ao escorrimento na estufa: Sikabutyl-1 (A), Selbutil-1 (B), Sikabutyl-2 (C) e Selbutil-2 (D).....	49
Figura 31: Perda de massa relativa dos selantes butílicos. ....	50
Figura 32: Selantes butílicos após o ensaio de estabilidade ao calor. ....	51
Figura 33: Gráficos da tensão de rutura (carga) em função do deslocamento. ....	52
Figura 34: Exemplo de um corpo de prova com selante butílico após o ensaio de resistência ao pelado a 180°. ....	52



# Índice de tabelas

Tabela 1: Vantagens e desvantagens no uso de selantes [9].....	6
Tabela 2: Propriedades da borracha butílica.....	11
Tabela 3: Propriedades das resinas de hidrocarbonetos. ....	12
Tabela 4: Propriedades dos agentes antioxidantes. ....	12
Tabela 5: Propriedades físicas e químicas das sílicas precipitada e fumada. ....	14
Tabela 6: Compatibilidade dos óleos minerais com os diferentes tipos de borracha [16]. .	15
Tabela 7: Descrição do processo de fabrico dos selantes butílicos. ....	20
Tabela 8: Gama de restrições de cada fator no planeamento de misturas. ....	31
Tabela 9: Matriz experimental para o Selbutil-1, gerada usando o software estatístico JMP 8. ....	32
Tabela 10: Resultados de escorrimento e de extrusão em cilindro.....	36
Tabela 11: Análise conjunta de fatores. ....	39
Tabela 12: Matriz de experiências para obtenção do Selbutil-1 e resultados de escorrimento e de extrusão. ....	40
Tabela 13: Matriz de experiências para obtenção do Selbutil-2 e resultados de escorrimento e de extrusão. ....	41
Tabela 14: Formulações dos selantes butílicos Sikabutyl-1, Selbutil-1, Sikabutyl-2 e Selbutil-2. ....	43
Tabela 15: Valores de penetração, densidade e teor de matérias voláteis. ....	48
Tabela 16: Resultados da tensão de rutura média para cada selante. ....	52



# Nomenclatura

ASTM	– American Society for Testing and Materials
ATR	– Reflexão total atenuada
BR	– Homopolímero de butadieno
COV	– Compostos Orgânicos Voláteis provenientes da utilização de solventes orgânicos
CR	– Homopolímero de cloro-butadieno
CSM	– Polietileno clorossulfonado
DOA	– Adipato de dioctilo
EPDM	– Terpolímero de etileno, propileno e dieno
FTIR	– Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
HNBR	– Copolímero de acrilonitrilo butadieno hidrogenado
IIR	– Copolímero de isobutileno e isopreno (borracha butílica)
$M_w$	– Massa molecular
NBR	– Copolímero de acrilonitrilo butadieno
NR	– Homopolímero de isopreno (borracha natural)
SBR	– Copolímero de estireno e butadieno
$T_g$	– Temperatura de transição vítrea
UV	– Radiação ultravioleta
$\theta$	– Ângulo de contacto
$\alpha$	– Nível de significância



# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Identificação do problema

Atendendo à poluição atmosférica existente e à estratégia para a qualidade do ar da União Europeia, Portugal estabeleceu um Plano de Ação para a Qualidade do Ar que planifica medidas de forma a garantir que a qualidade do ar seja mantida dentro dos níveis recomendáveis. Todas as instalações industriais que emitam poluentes atmosféricos são abrangidas pelo Decreto-Lei n.º78/2004, de 3 de Abril, que estabelece o regime legal relativo da prevenção e controlo das emissões atmosféricas fixando os princípios, objetivos e instrumentos apropriados à garantia de proteção do recurso natural ar [1].

As instalações industriais que emitem Compostos Orgânicos Voláteis (COV), provenientes da utilização de solventes orgânicos, são abrangidas pelo Decreto-Lei n.º127/2013, de 30 de Agosto, que estabelece um regime de emissões industriais aplicável à prevenção e ao controlo integrados da poluição [2].

A Sika Portugal – Produtos de Construção e Indústria, S.A. produz selantes que são materiais usados para selagem de juntas ou superfícies, diferenciam-se pelo seu polímero base e têm variadíssimas possibilidades de aplicação. Na Figura 1 pode-se observar a composição típica de um selante butílico. O solvente utilizado na sua formulação contribui para emissão de COV, tornando-se um problema ambiental para as empresas que os produzem. De forma a ultrapassar esta questão, seria fundamental produzir selantes sem o uso de solvente.

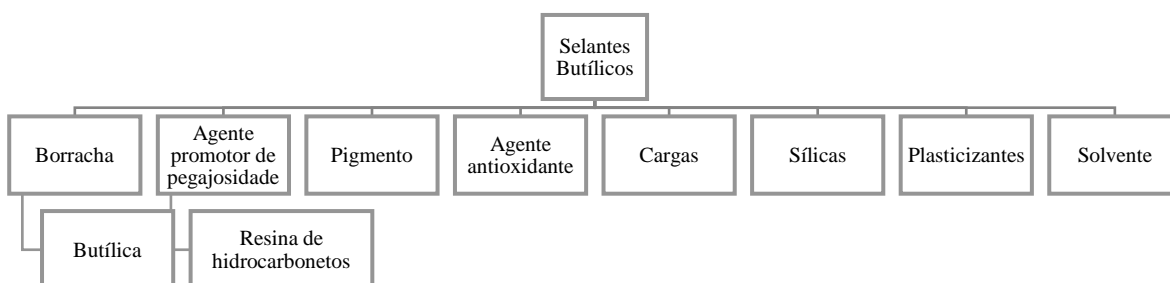


Figura 1: Composição dos selantes butílicos.

## 1.2 Apresentação da empresa Sika

A Sika é uma empresa da indústria química especializada em produtos e soluções químicas para os setores da construção e da indústria, ocupando uma posição de liderança mundial no desenvolvimento e produção de materiais para selagem, colagem, impermeabilização, coberturas, reabilitação, pavimentos e betão. Sediada na Suíça, possui subsidiárias em todos os continentes, estando presente em 91 países e operando em mais de 160 unidades fabris. Conta com a colaboração de mais de 17000 colaboradores, que geram vendas anuais de cerca de 5200 mil milhões de EUR (2014) [3].

A marca Sika significa inovação, qualidade e serviço, assegurando a confiança e satisfação dos seus clientes e garantindo o sucesso de todos os parceiros. É uma empresa orientada por uma conduta de sustentabilidade e responsabilidade social, demonstrando a sua preocupação com o ambiente e procurando manter um sistema de gestão integrado de acordo com as normas NP EN ISO 9001:2008 e NP EN ISO 14001:2004 referentes aos Sistemas de Gestão da Qualidade e do Ambiente respetivamente.

A criação da subsidiária em Portugal iniciou-se em 1957 com a fundação da Sital (Sociedade Industrial de Tintas e Anticorrosivos), a qual adquire a fábrica em Ovar em 1959. Em 1963 a Lechler Chemie adquiriu o capital da Sital e em 1985 a Sika Finanz por sua vez adquire a Lechler Chemie passando para Sika Chemie. Em 1990 a Sital muda o nome para Sika Indústria Química, S.A. e em 2002 para o seu nome atual Sika Portugal – Produtos de Construção e Indústria, S.A. (designada Sika Portugal, S.A. no seguimento desta dissertação). Atualmente está presente em todo o país, com sede em Vila Nova de Gaia, serviços técnico-comerciais em Lisboa e a unidade de produção, logística e I&D em Ovar.

## 1.3 Fundamentos e objetivos

A Sika Portugal, S.A. produz atualmente dois selantes butílicos com solvente – Sikabutyl-1 (selante butílico para usos gerais) e Sikabutyl-2 (selante butílico para vedação de juntas de borracha). Ao abrigo da legislação e reconhecendo a importância da qualidade do meio ambiente e da segurança das pessoas, esta empresa é obrigada a cumprir com um plano de monitorização, respeitando os valores limite de emissão definidos. Para além disso, tem ainda a preocupação de reduzir a exposição dos colaboradores a agentes químicos perigosos. Assim, sempre que é viável, as matérias-primas são substituídas por alternativas equivalentes e que apresentem menor perigosidade.

Com o aparecimento dos problemas ambientais causados pela libertação de COV durante a produção e aplicação dos selantes butílicos, gera-se um compromisso de reformular esses produtos, eliminando o solvente e utilizando matérias-primas alternativas. Este trabalho foi realizado na empresa Sika Portugal, S.A. em Ovar, segundo o esquema apresentado na Figura 2 e teve como principal objetivo produzir dois selantes butílicos isentos de solvente, com as mesmas funcionalidades que os produzidos atualmente na empresa, modificando as suas formulações, conseguindo dessa forma reduzir a emissão de poluentes atmosféricos e tornando os produtos mais amigos do ambiente.

Por razões de confidencialidade, não foram utilizados os nomes comerciais das matérias-primas usadas no desenvolvimento das formulações. De igual modo, não foram utilizados os nomes reais dos selantes butílicos produzidos na empresa, tendo-se recorrido a nomes fictícios.

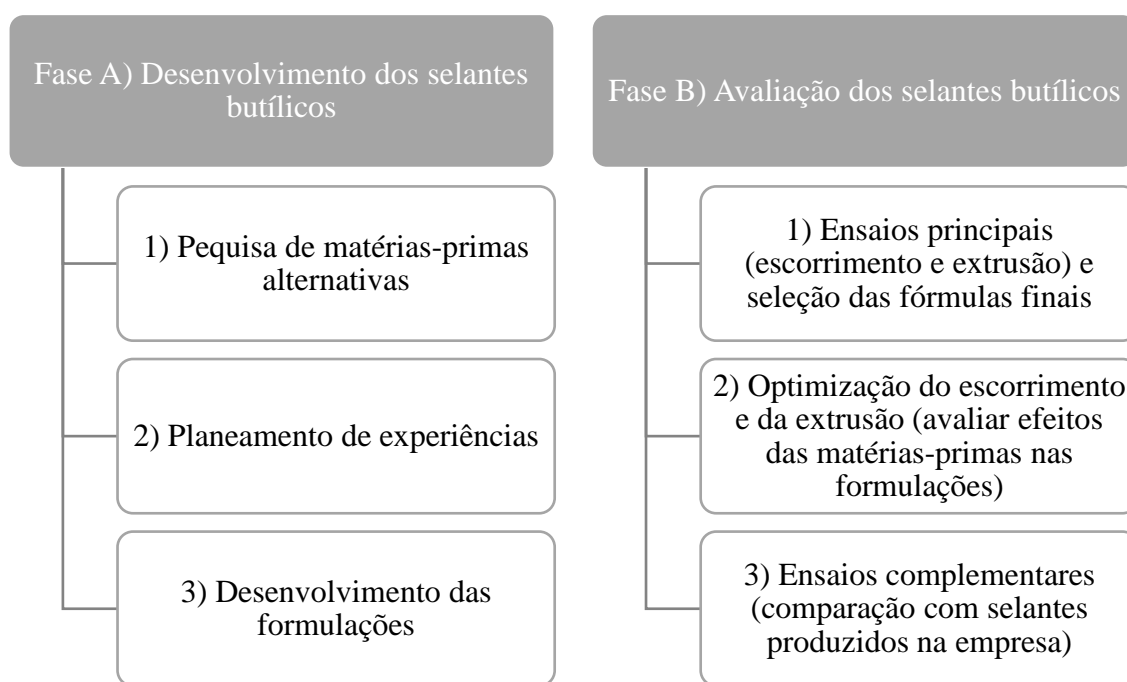


Figura 2: Esquema do trabalho realizado para obtenção dos selantes butílicos isentos de COV.





## 2. ADESIVOS *VERSUS* SELANTES

Na antiguidade o uso de certos materiais naturais como, por exemplo, a lama, o barro, a resina de árvores, o látex da borracha e a palha permitiu reforçar estruturas, tais como cavernas, cabanas, entre outras e “colar” determinados materiais. Mais tarde surgiram os adesivos sintéticos com propriedades idênticas aos materiais já referidos. Atualmente os adesivos e selantes desempenham funções semelhantes na indústria da construção e automóvel [4,5].

Os adesivos e os selantes são materiais quimicamente idênticos, mas com funcionalidades distintas. Os adesivos são capazes de manter unidos dois materiais através de uma ligação adesiva, normalmente por meio de um processo de cura e com temperaturas controladas. Os selantes são utilizados para bloquear a passagem de fluidos através de juntas ou superfícies; preenchem os espaços que necessitam de selagem e adaptam-se às irregularidades superficiais, proporcionando assim uma barreira de proteção. Os selantes possuem menor resistência à tração e maior alongamento do que os adesivos [6,7].

### 2.1 Propriedades dos selantes

#### 2.1.1 Adesão e coesão

A maioria das aplicações requer forte adesão e coesão proporcionando uma melhor selagem das superfícies. A Figura 3 mostra o mecanismo funcional dos selantes, que consiste na formação de uma “ligação” do selante às superfícies do substrato (do mesmo tipo de material ou de tipos diferentes) através da adesão. Para além disso os selantes possuem coesão interna entre as moléculas que o constituem [8].

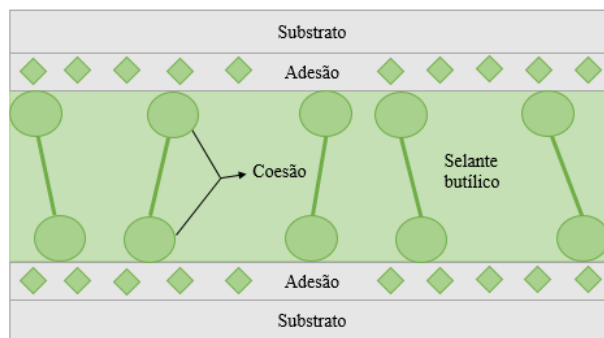


Figura 3: Mecanismo funcional dos selantes [8].

A Tabela 1 apresenta algumas vantagens e desvantagens no uso de selantes com propriedades adesivas.

*Tabela 1: Vantagens e desvantagens no uso de selantes [9].*

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Distribuição uniforme do selante sobre as superfícies;</li> <li>• Aderência aos substratos, independentemente do material que o constitui;</li> <li>• Bloqueio da entrada de fluidos na interface selante-substrato;</li> <li>• Evita a corrosão e impede a degradação dos substratos;</li> <li>• Fornece isolamento térmico e elétrico;</li> <li>• Amortece vibrações.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Impede a verificação/análise da área selada;</li> <li>• Limpeza das superfícies antes da selagem, permitindo melhorar a aderência entre o selante e o substrato (maior durabilidade do selante);</li> <li>• Limitações relativas às temperaturas de aplicação;</li> <li>• Tempo de vida condicionado às condições ambientais.</li> </ul>

### 2.1.2 Tixotropia

A reologia refere-se ao estudo da deformação e do fluxo de materiais sob a influência de forças aplicadas. Permite caracterizar o comportamento do material sob uma variedade de condições, como efeitos da temperatura, pressão e taxa de deformação.

O comportamento reológico dos selantes baseia-se no estudo da influência do tempo de atuação de uma força no seu fluxo. Os selantes são classificados como tixotrópicos porque a viscosidade diminui com o tempo quando se aplica uma tensão de corte constante, voltando ao seu valor inicial quando se cessa essa tensão. Caso contrário são classificados como anti-tixotrópicos ou reopéticos, como se observa na Figura 4 [10].

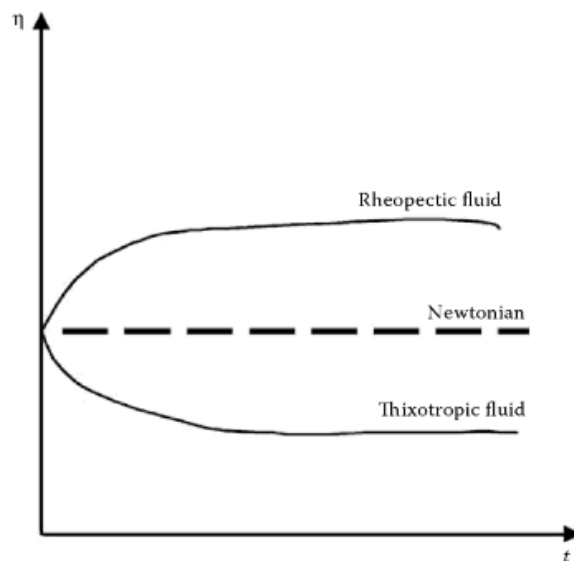


Figura 4: Efeito do tempo no comportamento reológico dos fluidos [10].

## 2.2 Classificação de selantes e condições de selagem

Como resultado dos progressos alcançados na tecnologia de vedação e novos métodos de construção surgem diversas possibilidades de aplicação dos selantes (ex.: selagem de juntas e de superfícies). Para a obtenção de uma boa ligação adesiva é essencial escolher o selante adequado ao substrato (compatibilidade com o material que o constitui), avaliar o custo final e beneficiar de condições de selagem, tais como: limpeza da superfície do substrato, aplicação uniforme do selante em toda a área evitando irregularidades e nalguns casos esperar o tempo necessário até se obter secagem do material [8,9].

### **Classificação de acordo com as propriedades físicas [8]:**

- Selantes elásticos - quando exibem comportamento elástico, ou seja, após serem submetidos a uma tensão conseguem retornar ao estado inicial (recuperação >70 %) (ex.: poliuretanos);
- Selantes plásticos quando evidenciam deformação após a aplicação de uma tensão, não retornando ao estado inicial (recuperação < 20 %) (ex.: butílicos)
- Selantes mistos – comportamento mútuo de selante plástico e elástico.

### **Classificação de acordo com o seu polímero base:**

- Silicones – polímero linear utilizado em formulações cosméticas, resinas para tintas, fabrico de adesivos e selantes, entre outros; não pode ser pintado e requer o uso de primário em certas aplicações [11];

- Acrílicos - são utilizados na construção de edifícios, com possibilidade de aplicações no exterior e podem ser pintados [7];
- Poliuretanos - são utilizados no fabrico de espumas para colchões e almofadas, sendo também usados no isolamento elétrico e acústico [11];
- Isobutileno - é utilizado como agente promotor de adesividade, possui resistência ao envelhecimento (embora seja atacado por solventes) e possui baixa resistência térmica [9];
- Butílicos - são utilizados em diversas aplicações pois têm boas propriedades adesivas em diversos substratos; não devem ser expostos a raios UV [7,9].

## 2.3 Selantes butílicos

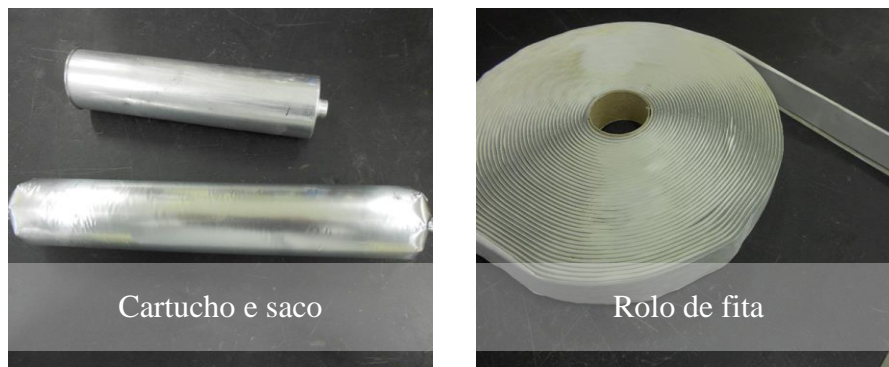
Selantes butílicos são uma classe de selantes constituídos por borracha butílica, plasticizantes, agentes de pegajosidade, cargas (Carga 1 e Carga 2), sílicas (Sílica 1 e Sílica 2), pigmento e agente antioxidante (Figura 5). Não possuem na sua constituição agentes de reticulação tais como: enxofre, óxido de zinco ou magnésio, apresentando por isso um aspeto de borracha semelhante à pastilha elástica [4].



*Figura 5: Matérias-primas usadas nas formulações dos selantes butílicos.*

A sua função é impedir a passagem de fluidos através de superfícies e aberturas em diversos materiais e aplicações, sendo também usados para atenuar o som, poeiras ou calor. Caracterizam-se por serem fracos ou fortes, rígidos ou flexíveis, permanentes ou temporários e possuírem características adesivas. A sua aplicação deve ser feita em superfícies limpas e secas, isentas de poeiras e gorduras. Os selantes butílicos diluídos em solvente são embalados em cartuchos ou sacos e são aplicados a frio, contrariamente aos selantes butílicos

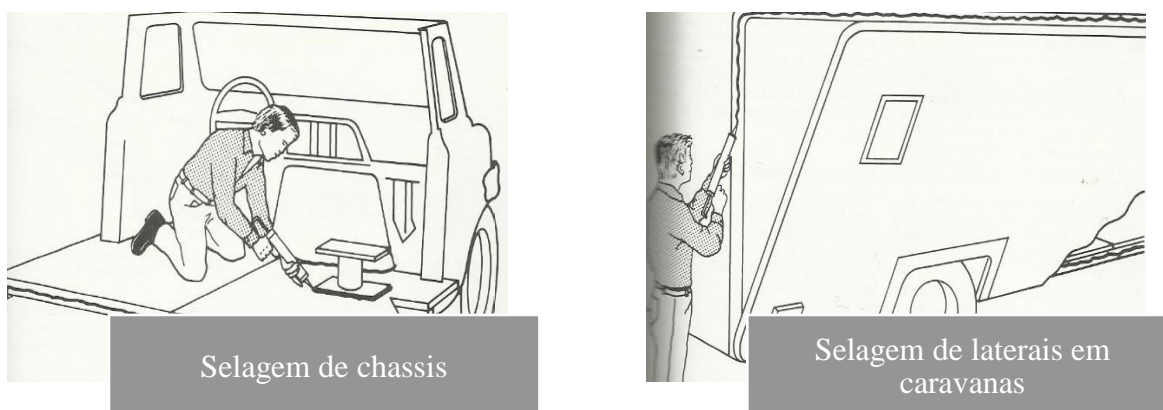
isentos de solvente que são embalados em rolos de fita, cordão, bidões ou em baldes e são aplicados a quente (Figura 6).



*Figura 6: Tipos de embalagens dos selantes butílicos.*

Os dois selantes butílicos em estudo pertencem à área da indústria, um dos mercados-alvo da Sika. O Selbutyl-1 é um selante butílico para usos gerais usado essencialmente para selagem de juntas de carroçarias industriais, autocarros e caravanas (Figura 7), proporcionando a redução de vibração, ruído, poeiras e gases e o Selbutyl-2 é um selante butílico para vedação de juntas de borracha usado em sistemas de pintura automóvel, ar condicionado e ventilação.

A selagem de juntas permite bloquear as entradas de água, aumentar a rigidez estrutural das viaturas, aumentar a segurança de condução e o tempo de vida do veículo, uma vez que este fica reduzido quando existe corrosão [12].



*Figura 7: Exemplos de aplicação de selantes butílicos em camiões e caravanas [13].*

### 2.3.1 Composição de um selante butílico

#### a) Elastómeros

Os elastómeros são materiais poliméricos com propriedades elásticas acentuadas à temperatura ambiente, uma vez que têm a capacidade de retornar ao seu estado inicial (recuperar a forma e dimensão) após cessar a aplicação de uma tensão. Acima da sua temperatura de amolecimento, podem ser moldados e transformados em produtos finais. São materiais muito importantes na área dos selantes, uma vez que, são selecionados para se obterem as propriedades físicas do produto final. São subdivididos em borracha para usos gerais (essencialmente borracha natural - NR e borracha de estireno-butadieno - SBR) e borrachas para uso específico [11,14–16].

O elastômero principal utilizado nos selantes butílicos é a borracha butílica IIR (Isobutylene Isopropene Rubber). É uma borracha sintética, um copolímero produzido por polimerização de cerca de 98 % de isobutileno e cerca de 2 % de isopropeno sendo muito utilizada no fabrico de câmaras-de-ar para pneus de automóveis e camiões. Foi introduzida no mercado durante a Segunda Guerra Mundial, pelos EUA, como substituinte da borracha natural para o fabrico de pneus [17]. Atualmente utiliza-se para fabrico de adesivos, produtos químicos agrícolas, vedantes, selantes, lubrificantes, papel, ao contrário de outras de aplicações gerais como a borracha natural. Processa-se por injeção, calandragem e extrusão. O seu nível de insaturação é muito baixo, permitindo-lhe excelente resistência ao envelhecimento quando comparada com a borracha natural.

Estes materiais poliméricos com durabilidade elevada possuem boa resistência à oxidação e ao ozono, têm elevada elasticidade e propriedades elétricas isolantes e são impermeáveis em contacto com gases (ver Tabela 2). São utilizados frequentemente como vedantes para água, possuindo grande vantagem em termos de revestimento e, embora possuam boa resistência a alguns solventes, não resistem a óleos minerais e a alguns hidrocarbonetos [15]. Os elastómeros que contêm grupos polares na sua cadeia polimérica têm alguma resistência aos óleos minerais, não permitindo a sua dilatação. Uma vez que a borracha butílica IIR não possui grupos polares, não possui resistência aos óleos.

Tabela 2: Propriedades da borracha butílica.

Propriedades	Unidades	Valores típicos* <sup>1</sup>
Aparência	-	Branca
Densidade	kg·m <sup>-3</sup>	920
Alongamento na rotura	%	800
Teor de cinzas	wt %	≤ 0,3
Teor de voláteis	wt %	≤ 0,3
Temperatura de trabalho	°C	-45 a 120
Temperatura de transição vítrea (T <sub>g</sub> )	°C	-66
Durabilidade	anos	5 - 10

\*<sup>1</sup> Dados recolhidos das fichas técnicas da matéria-prima.

#### **b) Agentes promotores de pegajosidade**

Os agentes promotores de pegajosidade ou promotores de adesão ou *tackifiers* são materiais que se adicionam durante as formulações de selantes butílicos, tendo como finalidade aumentar a adesão. Existem diversos tipos de agentes de pegajosidade, tais como resinas de hidrocarbonetos C5 e C9, compostos fenólicos, polibutenos líquidos, e uma variedade de óleos, ceras, plasticizantes e outros tipos de resinas. No caso dos selantes butílicos são utilizadas resinas de hidrocarbonetos alifáticos C<sub>5</sub> (classe de resinas sintéticas) pois são as que sugerem uma adequada compatibilidade com a borracha e os plasticizantes (ver Tabela 3) [18,19].

Estes agentes possuem normalmente um custo inferior relativamente à borracha butílica, reduzindo o custo global do produto. Para além disso possuem a vantagem de melhorar a resistência ao calor e o processamento.

Tabela 3: Propriedades das resinas de hidrocarbonetos.

Propriedades	Unidades	Valores típicos* <sup>2</sup>
Aparência	-	Cristais amarelados
Massa molecular ( $M_w$ )	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1000
Odor	-	Baixo
Densidade	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	950
Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )	$^{\circ}\text{C}$	48
Ponto de amolecimento	$^{\circ}\text{C}$	99
Teor de cinzas	wt %	< 0,1

\*<sup>2</sup> Dados recolhidos da ficha técnica da matéria-prima.

#### c) **Agentes antioxidantes**

Os agentes antioxidantes (ver Tabela 4), considerados agentes de proteção, conferem estabilidade ao produto final, dando-lhe resistência à degradação e aumentando o seu tempo de vida. O envelhecimento resulta da oxidação da cadeia polimérica e manifesta-se por variações na dureza, mudança na coloração, aparecimento de fissuras após a aplicação do selante no substrato, entre outros [20]. Podem ser adicionados com outros aditivos.

Tabela 4: Propriedades dos agentes antioxidantes.

Propriedades	Unidades	Valores típicos* <sup>3</sup>
Aparência	-	Pó branco
Odor	-	Inodoro
Massa molecular ( $M_w$ )	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1178
Densidade (a 20 $^{\circ}\text{C}$ )	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	1150
Ponto de fusão	$^{\circ}\text{C}$	110- 125

\*<sup>3</sup> Dados recolhidos da ficha técnica da matéria-prima.

#### d) **Pigmentos**

Os pigmentos são compostos químicos que conferem cor ao substrato e são insolúveis no meio da aplicação [21]. Dividem-se em dois tipos: orgânicos e inorgânicos.

Os pigmentos orgânicos contêm carbono na sua composição química, têm maior força corante, têm tons mais limpos e menor poder de cobertura.



Por outro lado, os pigmentos inorgânicos não contêm carbono na sua composição química, sendo normalmente constituídos por óxidos metálicos. Possuem menor força corante, mas superior poder de cobertura relativamente aos pigmentos orgânicos. Têm tons mais sujos e excelente solidez à luz e resistência à intempérie.

#### ***e) Cargas e Sílicas***

Com a descoberta da vulcanização, a adição de cargas às borrachas, quer naturais quer sintéticas, teve um impacto muito grande pois conseguiram-se diferentes aplicações e propriedades mecânicas, físicas e químicas muito particulares. As cargas visam a redução da pegajosidade alterando as propriedades adesivas do produto e auxiliam no bloqueio da migração (para a superfície) de componentes incompatíveis com a mistura [18]. A migração quando indesejada causa problemas, sobretudo de adesão, além de comprometer a qualidade do produto (aspeto visual), alteração de dureza (migração do plasticizante) e alteração da cor. São classificadas consoante a sua cor, tamanho e funcionalidade. Nos selantes butílicos são usadas cargas não negras de carbono com poder reforçante, ou seja, contribuem para melhorar propriedades. São amplamente utilizadas devido ao equilíbrio entre o seu custo e desempenho.

As sílicas são utilizadas nas formulações de selantes com a finalidade de influenciar as suas características finais. São resistentes a muitos reagentes e a condições atmosféricas severas. Para além da vantagem de reduzir custos do produto final, evitam a deformação do selante após a sua aplicação, proporcionando uma melhor estabilidade dimensional e boas propriedades de isolamento elétrico. Existem diferentes tipos de sílicas (Figura 8) que se diferenciam pelas suas propriedades, aplicações e pelos efeitos que proporcionam quando são adicionadas a borracha [14]. No caso dos selantes butílicos são utilizados dois tipos de sílicas: fumada (resulta de reações pirogénicas e tem maior benefício na reologia dos materiais) e precipitada (resulta da reação de precipitação, em solução aquosa, de silicato de sódio com ácido sulfúrico) cujas propriedades são apresentadas na Tabela 5.

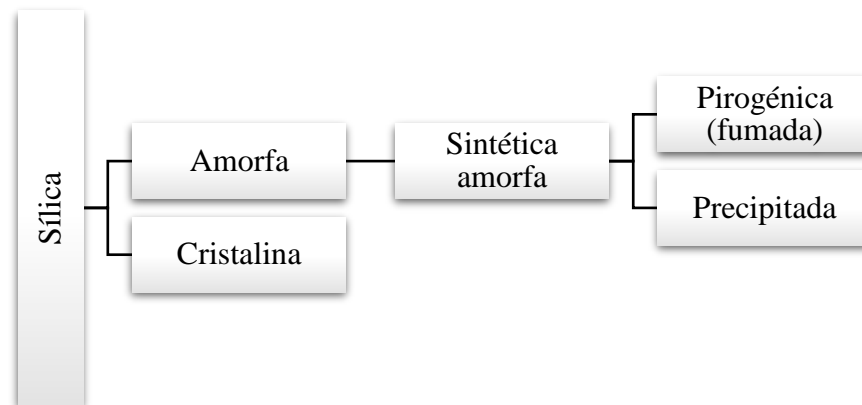


Figura 8: Diferentes tipos de Sílicas.

Tabela 5: Propriedades físicas e químicas das sílicas precipitada e fumada.

Propriedades	Unidades	Valores* <sup>4</sup>	
		Sílica Fumada	Sílica Precipitada
Cor	-	Branco	Branco
Odor	-	Inodoro	Inodoro
Ponto de fusão	°C	> 1700	> 1700
Ponto de ebulição	°C	> 1700	> 1700
pH	-	3,8 – 4,3	5,5 – 7,5
Teor de SiO <sub>2</sub>	%	> 99,8	> 95,0
Densidade	kg·m <sup>-3</sup>	2200	1900 – 2200

\*<sup>4</sup> Dados recolhidos da ficha técnica da matéria-prima.

#### f) **Plasticizantes e auxiliares de processo**

Os plasticizantes são aditivos usados para incrementar a flexibilidade, a trabalhabilidade e a distensibilidade no produto [22]. Possibilitam a redução de gastos energéticos durante o fabrico e dos ciclos de mistura, bem como a otimização da dispersão das cargas. Têm aparência branca, baixo odor e possuem massas moleculares variáveis. Atuam de duas formas distintas, dependendo da sua compatibilidade com a borracha. Os plasticizantes primários solubilizam-se na borracha, reduzindo a viscosidade. Os plasticizantes secundários solubilizam-se pouco na borracha, atuando apenas como lubrificantes entre as macromoléculas, embora sem apresentar efeito sobre a viscosidade. [19].

Influenciam também o processamento, uma vez que ao reduzir a viscosidade aumentam a plasticidade, e devido ao efeito de lubrificação interna permitem uma redução

da temperatura, facilita a mistura, a extrusão e a molhagem das cargas e do pigmento. São classificados de acordo com a sua origem.

- Óleos minerais: São os plasticizantes mais usados pois têm maior compatibilidade com as borrachas e baixo custo. Dividem-se em três tipos de óleos: parafínicos, nafténicos e aromáticos. Estes diferenciam-se pelas suas propriedades químicas e compatibilidade com as borrachas. A Tabela 6 descreve a compatibilidade dos óleos com diferentes tipos de borracha.

*Tabela 6: Compatibilidade dos óleos minerais com os diferentes tipos de borracha [16].*

	NR	SBR	BR	NBR	CR	CSM	EPDM	IIR
Parafínico	+	+	+	-	-	-	+	+
Relativamente parafínico	+	+	+	-	-	-	+	+
Nafténicos	+	+	+	○	○	○	+	○
Relativamente nafténicos	+	+	+	○	+	+	+	-
Aromáticos	+	+	+	+	+	+	○	-
Relativamente aromáticos	+	+	+	+	+	+	○	-

+ boa compatibilidade, ○ compatibilidade condicionada, - incompatível

NR – homopolímero de isopreno (borracha natural); SBR – copolímero de estireno e butadieno; BR – homopolímero de butadieno; NBR – copolímero de butadieno e acrilonitrilo; CR – homopolímero de cloro-butadieno; CSM – polietileno clorossulfonado; EPDM – terpolímero de etileno, propileno e dieno; IIR – copolímero de isobutileno e isopreno.

- Óleos vegetais: São plasticizantes de origem natural, comumente procurados para produção de borrachas, vernizes, lubrificantes, entre outros. Funcionam maioritariamente como auxiliares de processo quando adicionados à borracha, facilitando a extrusão do material. Estes óleos são constituídos maioritariamente por ésteres de ácidos gordos e glicerol cuja estrutura molecular varia consoante o número de átomos de carbono e de ligações duplas na cadeia.
- Plasticizantes sintéticos: São plasticizantes menos usados devido ao seu custo, contudo são importantes quando adicionados a borrachas relativamente polares (copolímero de butadieno e acrilonitrilo – NBR; copolímero de butadieno e acrilonitrilo – HNBR; homopolímero de cloro-butadieno - CR) devido à sua compatibilidade com as mesmas [19]. Alguns exemplos de plasticizantes sintéticos são: ésteres de ácido ftálico, ésteres de ácido adípico, sebácico e ésteres de ácido fosfórico. São denominados como monoésteres (ex.: oleato de butilo), diésteres (ex.: adipato de dioctilo - DOA, trietilenoglicol), triésteres e poliésteres, dependendo do tamanho da cadeia polimérica [16,19].

### **g) Solvente**

Os solventes (compostos orgânicos voláteis – COV) são substâncias químicas utilizadas em diversas áreas da indústria e em diversos produtos. Classificam-se em hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos halogenados, álcoois, cetonas, ésteres, éteres e outros solventes orgânicos, de acordo com a família química a que pertencem [14].

O solvente utilizado nos selantes butílicos é um líquido incolor, composto por uma mistura de hidrocarbonetos, com um intervalo de temperaturas de destilação entre 150 e 230 °C e com massa volúmica de 770 kg·m<sup>-3</sup> a 15 °C. Tem como função ajudar o processamento e facilitar a extrusão.

É um fluido perigoso para a saúde humana e para o ambiente. Os trabalhadores são expostos ao solvente por diversas razões, como, por exemplo, durante o seu armazenamento, quando vertem o solvente durante o fabrico dos selantes butílicos, quando ocorrem derrames, ou até quando consomem alimentos por contágio através de vestígios de solvente nas mãos. Para além dos fabricantes, os utilizadores finais também ficam expostos ao solvente, quando aplicam os selantes butílicos, pela evaporação dos COV.

### **2.3.2 Matérias-primas alternativas**

Na atualidade, o uso de matérias-primas como o solvente durante a formulação de selantes butílicos tem gerado uma série de questões devido aos impactos da sua utilização, uma vez que constitui uma preocupação para a saúde humana e ambiental.

Tendo por base o objetivo proposto para a realização deste trabalho, efetuou-se um estudo de possíveis matérias-primas alternativas para o fabrico de selantes butílicos, com o propósito de serem menos agressivos para quem os manuseia e para o meio ambiente.

O uso de solvente nas formulações dos selantes butílicos permitia reduzir a viscosidade dos produtos e facilitar a extrusão dos mesmos. A procura cingiu-se a materiais que conseguissem controlar a viscosidade do produto sem o efeito prejudicial para a saúde humana e ambiental, mantendo inalterado o maior número de matérias-primas possível e permitindo que os selantes em estudo mantivessem as mesmas características de aplicação que os selantes com solvente. Foram assim encontradas duas matérias-primas alternativas:

- Plasticizante com peso molecular mais baixo e viscosidade inferior aos usados no fabrico dos selantes com solvente, permitindo controlar a viscosidade do produto. Nesta tese estão identificados por P1 e P2.
- Ácido gordo que a empresa já detinha, evitando gastos económicos adicionais. Este componente funciona como auxiliar de processo, ou seja, visa facilitar a extrusão, através da diminuição da viscosidade do produto.

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Método de produção

Para o desenvolvimento dos selantes butílicos isentos de COV foram utilizadas diversas matérias-primas, nomeadamente, borracha butílica, resina de hidrocarbonetos, agente antioxidante, pigmento, cargas, sílicas, plasticizantes e auxiliar de processo.

Os fabricos foram realizados no laboratório de indústria (I&D) da empresa Sika Portugal, S.A., com equipamentos e recursos da mesma. Foram utilizadas duas amassadeiras apresentadas na Figura 9. A amassadeira com capacidade para 500 g foi utilizada em todas as formulações, enquanto a amassadeira com capacidade para 2000 g foi utilizada para o *scale-up* das formulações referentes ao Selbutil-1 e Selbutil-2. As duas fórmulas selecionadas permitiram chegar ao objetivo proposto com base nos resultados dos ensaios realizados.



Figura 9: Amassadeiras do laboratório indústria.

A Tabela 7 apresenta uma breve descrição do processo de fabrico dos selantes butílicos, que se encontra dividido em três etapas. Ao longo de todo o processo foi necessário respeitar os tempos de mistura e de incorporação das matérias-primas, assim como controlar a temperatura a que se encontrava o material dentro da amassadeira. Na primeira etapa começa-se por incorporar a borracha butílica, o agente promotor de pegajosidade, uma pequena quantidade de plasticizante e alguma quantidade de cargas, o pigmento e o agente antioxidante, sendo importante manter o aquecimento ligado de modo a assegurar a

temperatura necessária para a moagem das matérias-primas, permitindo a homogeneização do produto e evitando a formação de grumos. Para finalizar esta fase, avalia-se a cor, a aparência e verifica-se a existência de grumos. Em seguida desliga-se o aquecimento. Nesse momento, o produto possui elevada rigidez uma vez que se adicionou plasticizantes em menor quantidade relativamente às restantes matérias-primas.

A segunda etapa consiste na adição das cargas 1 e 2 e do plasticizante. Nesta etapa a percentagem de plasticizantes é muito superior à das cargas permitindo baixar a viscosidade do produto e a temperatura a que se encontra dentro da amassadeira.

A importância de baixar a temperatura deve-se à adição das sílicas na terceira etapa. Estas conferem tixotropia ao produto e permitem ajustar a sua viscosidade, assim como o auxiliar de processo, pois facilita a extrusão (diminuindo a viscosidade).

*Tabela 7: Descrição do processo de fabrico dos selantes butílicos.*

Etapas do processo	Procedimento	Tempo (s)	Temperatura do material (°C)
1 <sup>a</sup>	Ligar aquecimento	-	-
	Adicionar borracha butílica, agente promotor de pegajosidade, carga 1, carga 2 e plasticizante e ligar agitação	20	80
	Adicionar pigmento e agente antioxidante	20	90
	Parar agitação e limpar pás de agitação	5	90
	Adicionar carga 2 e deixar misturar	50	110
	Parar a agitação, avaliar a cor e a aparência, verificar a existência de grumos e desligar o aquecimento	10	110
2 <sup>a</sup>	Adicionar carga 2 e plasticizante	10-20	90
	Adicionar carga 1 e plasticizante	10-20	85
	Parar agitação e limpar pás de agitação	5	85
3 <sup>a</sup>	Adicionar sílica 1 e plasticizante	15	70
	Adicionar sílica 2 e plasticizante	20	70
	Adicionar auxiliar de processo (final do fabrico)	15	50



## 3.2 Avaliação de selantes

Pretendem-se selantes butílicos isentos de solvente com propriedades semelhantes aos que contêm solvente, como, por exemplo, viscosidade, densidade, estabilidade ao calor, entre outros. De forma a avaliar essas propriedades, os selantes butílicos desenvolvidos no âmbito deste trabalho foram submetidos aos ensaios laboratoriais enumerados a seguir.

O estudo reológico de materiais permite avaliar a viscosidade, a tixotropia e a resistência à deformação [18]. No caso dos selantes butílicos, os ensaios principais descritos em 3.2.1 avaliam essas características. Pretendem-se selantes com viscosidade constante em função da temperatura e com resistência ao deslize após a aplicação. Os selantes desenvolvidos foram rejeitados quando os resultados destes ensaios não foram aprovados. Quando aprovados nos três primeiros ensaios, os selantes foram sujeitos a ensaios complementares descritos de 3.2.2, possibilitando a comparação com os selantes com solvente produzidos na empresa e permitindo um estudo mais pormenorizado uma vez que são produtos inovadores e ainda não existe informação sobre eles.

### 3.2.1 Ensaios principais

#### a) Avaliação da cor e aparência

Durante o processo de fabrico existe uma fase referente à avaliação da cor e aparência. Uma amostra de produto é envolvida em papel de silicone e prensada sob aquecimento numa prensa manual (ver Figura A.1) até aproximadamente 3 mm. Após o arrefecimento retira-se o papel de silicone. A Figura 10.A mostra o aspeto do produto considerado conforme. Este apresenta uma cor padrão própria em comparação com um fabrico anterior e o seu aspeto é liso e isento de grumos quando se estica manualmente a amostra. A Figura 10.B mostra o aspeto do produto com grumos (assinalados com um círculo). Quando se verifica a segunda situação, procede-se à mistura do produto durante mais algum tempo e realiza-se nova avaliação, repetindo-se este procedimento até não se observarem grumos. Este ensaio foi realizado com base na norma interna I – 098.

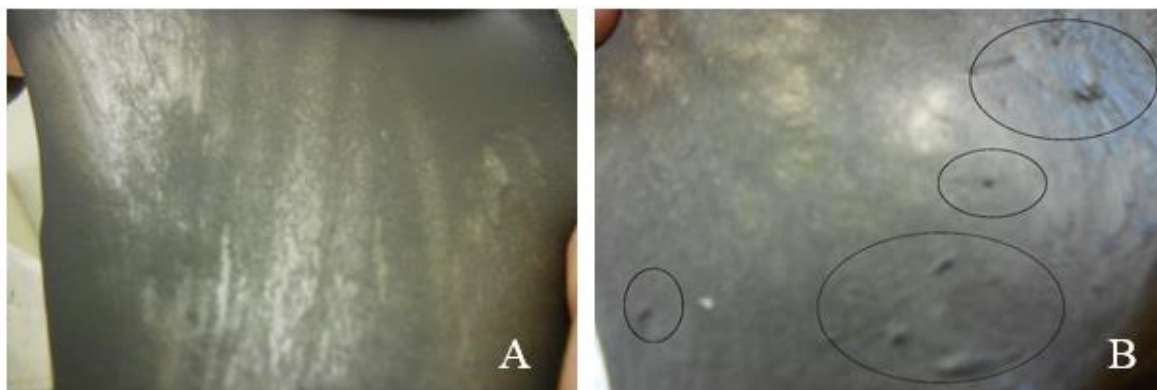


Figura 10: Exemplo de um selante butílico sem grumos (A) e com grumos (B).

b) Determinação da estabilidade ao escoamento

Após cada fabrico, o produto é avaliado através do ensaio de determinação da estabilidade ao escoamento (produto aplicado com pistola manual – ver Figura A.2) baseado na norma interna I – 210. A amostra do produto a ser testada é colocada num cilindro com o auxílio de uma espátula, de forma a remover o excesso à superfície e tendo o cuidado de retirar bolhas de ar existentes. Em seguida é introduzido um bico de extrusão com 5 mm de diâmetro e um êmbolo, retirando assim o excesso de material. Por fim, o cilindro é colocado numa pistola manual e quando a temperatura atinge  $30 \pm 2$  °C o produto é aplicado em forma de cone sobre um cartão (na posição vertical). A sua estabilidade ao escoamento é avaliada durante cerca de 30 minutos, conforme descrito na Figura 11.

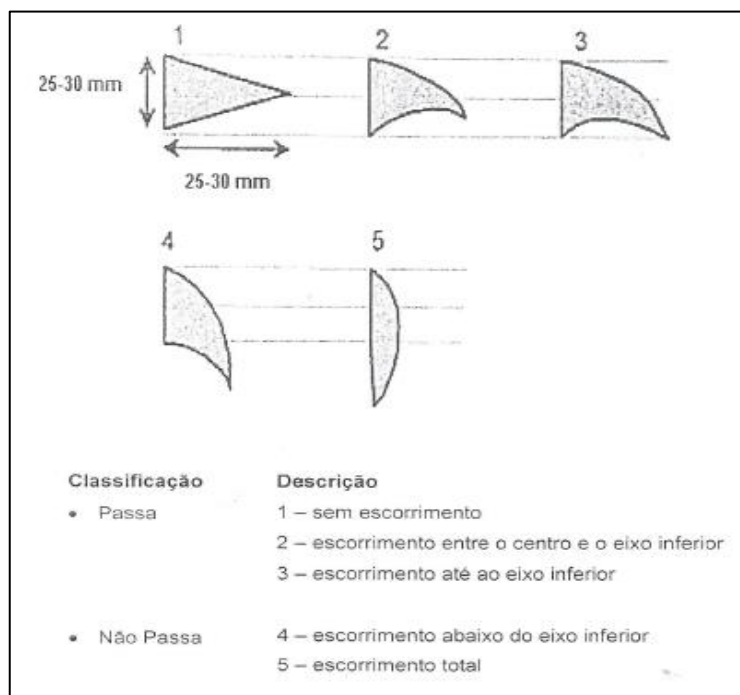


Figura 11: Exemplo de aplicação e estabilidade ao escoamento.

c) Extrusão em cilindro

A extrusão em cilindro baseada na norma interna I – 085 mede a viscosidade, definida como a medida de resistência interna à deformação. A amostra do selante butílico é colocada num cilindro de extrusão com o auxílio de uma espátula, evitando bolsas de ar. Depois de encher o cilindro, é colocado um bico de extrusão com 5 mm de diâmetro e um êmbolo, sendo retirado o excesso de material. É necessário estabilizar a temperatura até aos  $23^{\circ}\text{C} \pm 2$ , medida com o termómetro, sendo para isso necessário preparar um banho-maria. A extrusora (ver Figura A.4) é regulada à pressão de 3 bar e com o auxílio do cronómetro é determinado o tempo (em segundos), necessário para a extrusão de 20 g de produto (pesagem do material numa balança com precisão de 0,01 g colocada por baixo da extrusora). Este ensaio tem elevada relevância, visto que a viscosidade interfere na sua aplicação futura. Os tempos de extrusão dos selantes butílicos variam de 5 a 10 segundos.

### 3.2.2 Ensaios complementares

a) Verificação da migração de plasticizantes

A partir do ensaio de determinação da estabilidade ao escorrimento (produto aplicado com pistola manual) descrito em 3.2.1.b), é possível observar a existência de migração de plasticizantes, ou seja, uma auréola em torno do produto. Na ausência de migração o selante terá melhor qualidade, boa elasticidade e tempo de vida mais longo. Na Figura 12 mostram-se dois exemplos de produtos aplicados sobre um cartão, com e sem migração de plasticizantes.

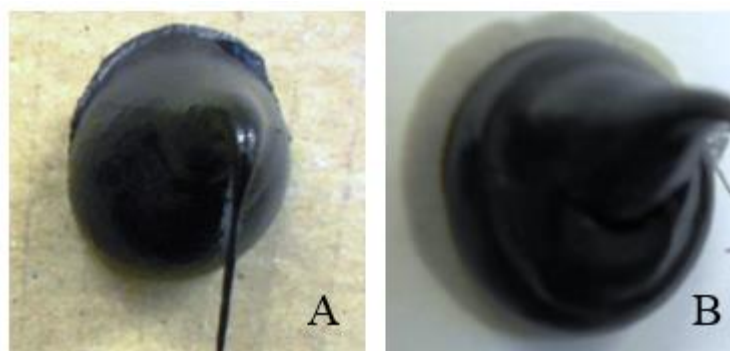


Figura 12: Exemplos de selantes butílicos sem migração de plasticizantes (A) e com migração de plasticizantes (B).

b) Tempo de formação de pele

Determinou-se o tempo de formação de pele com base na norma interna I – 066. Consiste no tempo contado desde a aplicação do produto a  $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$  sobre papel de silicone

com o auxílio de uma espátula (Figura 13), até se formar uma fina pele superficial e se observar a secagem superficial.

Considera-se existência de formação de pele quando o produto pode ser tocado superficialmente sem sujar o dedo (Figura 14). O resultado oposto é quando o produto fica agarrado ao dedo após o toque superficial (Figura 15).



*Figura 13: Exemplo de aplicação do selante butílico sobre o papel de silicone (para analisar a formar pele).*



*Figura 14: Exemplo de um selante butílico com formação de pele à superfície.*



*Figura 15: Exemplo de um selante butílico sem formação de pele.*

A formação de pele é uma característica dos selantes butílicos que possuem solvente. De forma a obter um estudo mais pormenorizado sobre a secagem superficial do produto realizaram-se dois testes complementares, nomeadamente a medição dos ângulos de contacto e a análise FTIR. Testaram-se os seguintes selantes butílicos: Sikabutyl-1, Sikabutyl-2, Selbutil-1 e Selbutil-2 para se compreender a contribuição do solvente na formação de pele. Dessa forma pretende-se averiguar as diferenças/semelhanças entre os

selantes com solvente e sem solvente, sendo também possível apurar a contribuição do solvente quando este é adicionado durante e após a formulação. Seguidamente descrevem-se os testes que permitem avaliar a superfície do selante.

➤ Medição dos ângulos de contacto

Este teste permite medir o carácter hidrofóbico ou hidrofílico dos selantes butílicos e foi realizado aos selantes com e sem solvente. Define-se como ângulo de contacto ( $\theta$ ) o ângulo formado pela interseção da interface líquido-sólido e a interface líquido-gás, como se observa na Figura 16. Quando  $\theta < 90^\circ$  a superfície é hidrofílica e possui elevada molhabilidade e quando  $\theta > 90^\circ$  a superfície é considerada hidrofóbica e possui baixa molhabilidade [23,24].

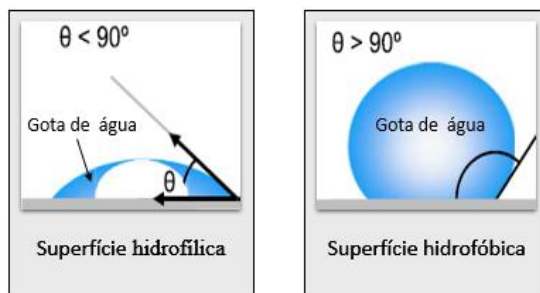


Figura 16: Ângulos de contacto formados sobre uma superfície lisa e homogénea [23].

As medições foram efetuadas com o equipamento Contact Angle System OCA, do fabricante Dataphysics, modelo OCA 20 (Figura 17), disponível na Universidade de Aveiro. Este encontrava-se equipado com três micro-seringas com três líquidos distintos, sendo capazes de produzir gotas de diferentes volumes. O líquido escolhido foi a água e o volume foi 2,5  $\mu\text{L}$ , sendo as medidas efetuadas em pontos distintos das amostras.

As amostras de selantes foram aplicadas de forma lisa e homogénea em lamelas de vidro, sendo colocadas sobre um suporte do equipamento. A gota de água foi ajustada de forma a cair na superfície que contém o selante. O ângulo formado sobre a superfície é determinado imediatamente a seguir à colocação da gota quando esta deixa de oscilar, Figura 18, recorrendo-se a um sistema de análise de imagem através de uma câmara de vídeo.

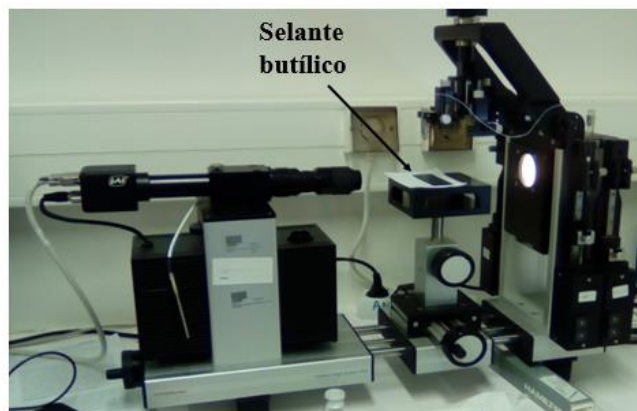


Figura 17: Equipamento para medição dos ângulos de contacto (Contact Angle System OCA 20 da Dataphysics).

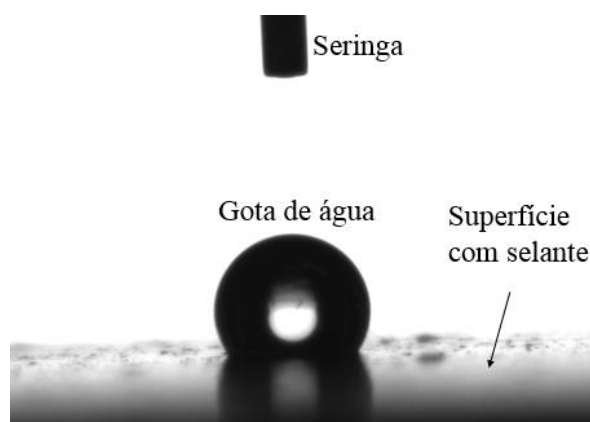


Figura 18: Gota de água captada pelo vídeo após cair sobre um selante butílico.

#### ➤ Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (do inglês Fourier Transform Infrared Spectroscopy) é um método específico de análise da presença de grupos funcionais na estrutura de um material, podendo ser utilizado para identificação de um composto ou para investigar a sua composição química [25,26]. O espectro de absorção no infravermelho (IV) de uma amostra é obtido pela absorção da radiação na região do infravermelho e fornece informações acerca do composto analisado. As frequências de absorção da radiação dependem dos grupos funcionais que constituem o composto e da configuração dos átomos na molécula [25].

A refletância total atenuada (ATR) utiliza o fenómeno de reflexão interna total. Consiste na passagem de um feixe de radiação ao longo de um cristal (diamante) até atingir a amostra. Após a interação da radiação com a amostra, esta perde energia nos comprimentos de onda onde o material absorve e a radiação volta ao cristal com menor energia, ou seja, energia atenuada. A variação da radiação é representada graficamente através do espectro

característico da amostra em função do comprimento de onda, sendo que o espectro pode ser apresentado em absorvância ou transmitância [25,26]. Esta técnica foi utilizada para analisar as amostras dos selantes butílicos em estudo, dos selantes produzidos na empresa e das matérias-primas, usando para isso um espectrofotômetro FTIR TENSOR 27 da Bruker com ATR, apresentado na Figura 19.



Figura 19: Espectrofotômetro FTIR com acessório ATR (computador e bancada).

Numa segunda fase, surgiu a possibilidade de utilizar um espectrofotômetro FTIR SPECTRUM TWO PERKINELMER com ATR (resolução  $2\text{ cm}^{-1}$ , número de onda 450 a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , 8 varrimentos e cristal diamante), disponível na Sika Portugal, S.A. Foram registados novamente os espectros necessários para o desenvolvimento deste projeto, por forma a ser possível a utilização do *software* de interpretação interativa de espectros.

#### c) Ensaio de consistência

O ensaio de consistência realizou-se através do teste de penetração com penetrómetro de cone, mostrado na Figura 20, com base na norma ASTM D5 - 86. O selante butílico foi colocado em 3 copos cilíndricos com o auxílio de uma espátula, a  $23 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  sendo removido o excesso à superfície e tendo o cuidado de retirar bolhas de ar existentes. Individualmente os copos foram colocados por baixo do penetrómetro e ajustou-se a ponta do cone à superfície do selante butílico. Regulou-se o quadrante do equipamento para que o zero coincidissem com o ponteiro e deixou-se cair livremente o cone durante cinco segundos. A profundidade da penetração do cone é medida em décimas de milímetro (1 dmm) pelo penetrómetro. O valor final é igual à média aritmética de três ensaios.





Figura 20: Penetrômetro de cone.

d) Determinação da densidade

Determinou-se a densidade com base na norma interna I – 045. Este ensaio foi realizado à temperatura de  $23 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e dividiu-se em quatro pesagens. Começou-se por tarar um picnômetro de metal (ver Figura A.3) vazio e seco ( $m_0$ ) numa balança com precisão de 0,01 g. De seguida pesou-se o picnômetro cheio com água destilada ( $m_1$ ). Depois retirou-se a água, limpou-se e secou-se o picnômetro. Após colocar uma pequena quantidade do produto (3 a 5 g) no fundo do picnômetro com o auxílio de uma pistola manual, pesou-se novamente ( $m_2$ ). Por fim, encheu-se o picnômetro (com o produto), com água destilada e pesou-se ( $m_3$ ). Para determinar a densidade do produto foi usada a Equação 1, atendendo a que a densidade da água é unitária.

$$d = \frac{m_2 - m_0}{(m_1 - m_0) - (m_3 - m_2)} \quad (1)$$

e) Determinação da estabilidade ao escorrimento na estufa

Este ensaio foi realizado com base na norma interna I – 076, sendo para isso necessário um perfil em U em alumínio com comprimento de  $150 \pm 0,2 \text{ mm}$ , largura de  $20 \pm 0,2 \text{ mm}$  e profundidade de  $10 \pm 0,2 \text{ mm}$ . Consiste na aplicação do selante no interior desse perfil, evitando a formação de bolhas de ar, sendo fundamental apertar o selante contra as laterais do perfil e alisá-lo à superfície. Em seguida coloca-se numa estufa a  $50 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 24 h. Após este tempo, retira-se da estufa e mede-se a distância (verticalmente) entre



o bordo inferior do selante e o bordo inferior do perfil em U. Caso se verifique escorrimento o resultado obtido é expresso em mm.

*f) Determinação da estabilidade ao calor*

Determinou-se a estabilidade ao calor com base na norma interna I – 077. Começou-se por tarar três calhas em latão vazias ( $m_{\text{calha}}$ ) numa balança com precisão de 0,01 g. Seguidamente foram preenchidas com o selante, alisaram-se à superfície e pesaram-se novamente ( $m_{\text{calha}} + m_i$ ). A partir das duas pesagens, conseguiu-se determinar a massa inicial do produto ( $m_i$ ). Em seguida, foram colocadas sobre um cartão na estufa a  $70 \pm 1$  °C. Ao fim de  $n$  dias ( $n = 1, 2, 3, 7, 14$  e  $28$ ) pesaram-se as calhas e retiraram-se as massas de produto ( $m_n$ ). Com os resultados obtidos calculou-se a perda de massa relativa de cada selante através da Equação 2.

$$\text{Perda de massa relativa ( \% )} = \frac{m_i - m_n}{m_i} \times 100 \quad (2)$$

*g) Determinação do teor de matérias voláteis e não voláteis*

Determinou-se o teor de matérias voláteis (evaporação de solvente/plasticizantes) e não voláteis (parte sólida do selante) com base na norma interna I – 011. Para a realização deste ensaio foram necessários três pratos de alumínio, de fundo plano com cerca de 95 mm de diâmetro. Começaram-se por tarar os pratos vazios ( $m_{\text{prato}}$ ) numa balança com precisão de 0,01 g e em seguida inseriu-se cerca de 2 g de selante no interior de cada prato, assegurando que ficaram igualmente repartidos. Pesaram-se novamente os pratos com o produto de forma a saber a massa de produto húmido ( $m_{\text{selante húmido}}$ ). Após 1 h na estufa a  $105 \pm 1$  °C, pesaram-se novamente com o produto seco ( $m_{\text{selante seco}}$ ). Repetiu-se ao final de 2 h e 3 h. No final do ensaio foram calculadas as médias aritméticas do teor de matérias voláteis e não voláteis através das Equações 3 e 4.

$$\text{Teor de matérias voláteis ( \% )} = \frac{m_{\text{selante húmido}} - m_{\text{selante seco}}}{m_{\text{selante húmido}}} \times 100 \quad (3)$$

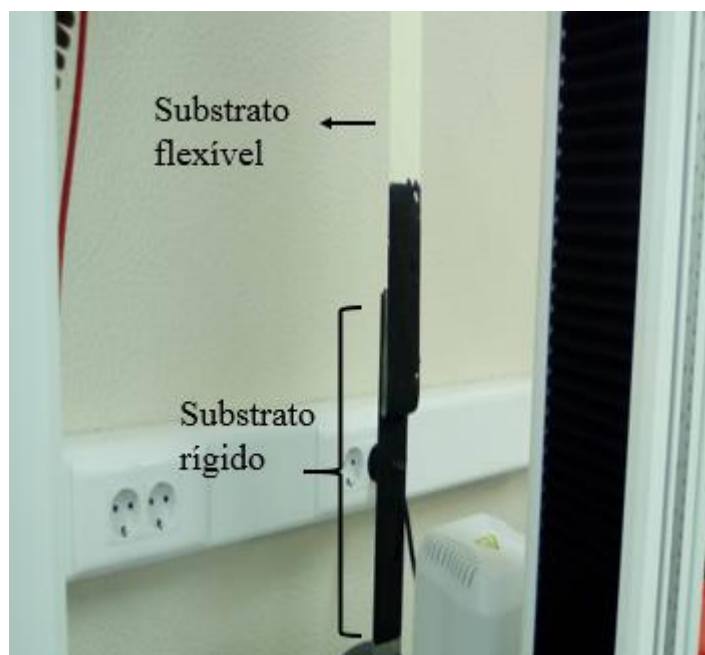
$$\text{Teor de matérias não voláteis ( \% )} = \frac{m_{\text{selante seco}}}{m_{\text{selante húmido}}} \times 100 \quad (4)$$

*h) Resistência ao pelado*

Mediu-se a resistência ao “pelado” (peel force) com base na norma ASTM D903-98 (2010), usando um extensómetro de marca Instron com o *software* Bluehill (ver Figura A.5), líder mundial na indústria de ensaios de materiais. Este permite avaliar uma característica

deste tipo de selantes, através da determinação da força necessária para separar o material do substrato onde está aplicado. Para a realização deste ensaio foram necessários dois corpos de prova com dois tipos de substratos: chapa de aço laminado (substrato rígido) e papel (substrato flexível). O selante aplicado entre os substratos possuía 25 mm de largura e 200 mm de comprimento. A chapa de aço foi presa com uma garra na parte inferior do equipamento e o papel (dobrado para trás com ângulo de 180°) preso com uma garra na parte superior. O ensaio realizou-se com ângulo de 180° segundo um plano vertical com deslocamento máximo de 250 mm e com velocidade de 200 mm·min<sup>-1</sup> (Figura 21).

Após configurar todas as propriedades e parâmetros iniciaram-se os ensaios, com o extensômetro, sendo obtidos gráficos que representam a força média em Newtons (N) para cada ensaio realizado.



*Figura 21: Exemplo de um corpo de prova com selante butílico durante o ensaio de resistência ao pelado.*

### 3.3 Planeamento fatorial de experiências

Como referido anteriormente, o presente trabalho consiste em desenvolver dois selantes butílicos isentos de COV, sendo necessário avaliá-los à custa do estudo de novas formulações. Devido à falta de tempo e de recursos necessários à realização de formulações, realizou-se um estudo mais aprofundado ao Selbutil-1. A estratégia consistiu no uso da metodologia de planeamento fatorial de experiências de modo a alcançar os objetivos

pretendidos com economia de recursos e tempo, e ainda permitir que as conclusões pudessem ser testadas também no estudo do Selbutil-2.

Para tal identificaram-se as respostas (variáveis dependentes) que se pretendeu estudar: tempo de extrusão e escorrimento. Estas variáveis fornecem informação sobre propriedades, tais como, a viscosidade, a tixotropia e a resistência à deformação, específicas para cada área de aplicação. Este estudo pode ser considerado fundamental, porque se pretendem selantes tixotrópicos e resistentes ao deslize quando aplicados sobre uma superfície e com fácil aplicação (realizada a frio).

Tendo em conta que o planeamento experimental envolve formulações contendo vários componentes, isto é, misturas, é impossível variar a concentração mássica de um fator (matéria-prima) de forma independente, tal como previsto no método do planeamento fatorial, já que quando se altera o valor percentual de um fator, o valor percentual dos restantes também se altera, de forma a garantir o balanço mássico da formulação [27]. Portanto, decidiu-se usar a metodologia do desenho de misturas (Mixture Design) para se poder estudar alguns dos fatores que constituem os selantes, nomeadamente: cargas, sílicas, plasticizantes e auxiliares de processo. O plano de experiências foi então concebido de modo a que esses fatores obedeam a uma gama de restrições (Tabela 8) admitida pela empresa, com base em outros produtos existentes e na sua própria experiência.

Foram utilizados dois plasticizantes, P1 e P2, com massas moleculares diferentes e mais baixas que as usadas nos produtos da empresa de forma a conseguir produtos com viscosidade mais baixa. Com o intuito de diminuir o número de experiências, considerou-se a soma dos dois plasticizantes como um único fator, sendo que em cada formulação se introduziu 60 % de P1 e 40 % de P2.

*Tabela 8: Gama de restrições de cada fator no planeamento de misturas.*

Fatores	Restrições	
	Valor mínimo (%)	Valor máximo (%)
Carga 1	7,90	11,90
Carga 2	39,80	45,80
Sílica 1	1,50	3,50
Sílica 2	0,20	0,60
Plasticizantes (P1+P2)	20,90	39,73
Auxiliar de processo	1,50	3,00

Tal como referido, o planeamento experimental escolhido foi o desenho de misturas (Mixture Designs). Esta técnica é usada em projetos que envolvem formulações para o desenvolvimento de produtos. Permite perceber, dentro da gama de restrições definida (Tabela 8), como formulações diferentes se podem comportar e qual é o impacto de cada um dos fatores nesse desempenho (efeito). Estudaram-se nesta dissertação efeitos de (i) fatores lineares (Carga 1, Carga 2, etc) e (ii) cruzados (combinações 2x2 dos fatores lineares). O número de experiências a realizar foi determinado matematicamente através do número de fatores (6) e efeitos (21), totalizando 21 ensaios experimentais. A Tabela 9 apresenta a matriz das experiências realizadas, onde se pode constatar que o valor (em percentagem) de cada fator obedece à gama de restrições da Tabela 8.

*Tabela 9: Matriz experimental para o Selbutil-1, gerada usando o software estatístico JMP 8.*

Experiências	Carga 1	Carga 2	Sílica 1	Sílica 2	Plasticizantes (P1+P2)	Auxiliar de processo	Fixos	Total
1	9,26	45,80	3,50	0,60	29,59	1,88	9,37	100,00
2	11,90	39,80	3,50	0,60	33,33	1,50	9,37	100,00
3	11,90	45,80	3,50	0,20	27,73	1,50	9,37	100,00
4	11,90	39,80	1,50	0,20	35,73	1,50	9,37	100,00
5	7,90	39,80	1,50	0,60	39,33	1,50	9,37	100,00
6	7,90	45,80	3,50	0,20	30,23	3,00	9,37	100,00
7	7,90	39,80	3,50	0,20	37,73	1,50	9,37	100,00
8	11,90	39,80	3,50	0,20	32,23	3,00	9,37	100,00
9	7,90	42,48	3,50	0,39	34,04	2,31	9,38	100,00
10	11,90	39,80	1,50	0,60	33,83	3,00	9,37	100,00
11	7,90	43,78	2,79	0,60	34,05	1,50	9,38	100,00
12	11,90	45,80	1,50	0,20	28,23	3,00	9,37	100,00
13	7,90	45,80	1,50	0,60	31,83	3,00	9,37	100,00
14	11,90	45,80	3,50	0,60	25,83	3,00	9,37	100,00
15	7,90	39,80	1,50	0,20	38,23	3,00	9,37	100,00
16	7,90	45,80	2,28	0,20	32,24	2,20	9,38	100,00
17	7,90	39,80	3,50	0,60	35,83	3,00	9,37	100,00
18	9,76	39,80	2,49	0,40	35,18	3,00	9,37	100,00
19	7,90	45,80	1,50	0,36	33,57	1,50	9,37	100,00
20	9,64	43,17	1,50	0,20	34,62	1,50	9,37	100,00
21	11,90	45,80	1,50	0,60	29,33	1,50	9,37	100,00

De realçar que o componente designado como “fixos” na Tabela 9 compreende constituintes da formulação que não foram alvo de qualquer alteração percentual nas formulações, sendo eles: borracha butílica, resina de hidrocarbonetos, pigmento e agente antioxidante. A matriz de experiências apresentada foi realizada com recurso ao *software* estatístico JMP 8®, que foi também utilizado para tratamento dos dados. As experiências foram realizadas por ordem aleatória de modo a evitar a ocorrência de erros sistemáticos.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Selante butílico para usos gerais - Selbutil-1

De acordo com o objetivo do trabalho, foram desenvolvidos dois selantes butílicos isentos de solvente. Conforme mencionado na secção 4.3, realizou-se um estudo mais aprofundado ao Selbutil-1, utilizando uma metodologia mais extensiva para o estudo das variáveis extrusão e escorrimento. Assim, os resultados apresentados de seguida são referentes ao selante butílico para usos gerais – Selbutil-1.

Após a realização das 21 experiências listadas na Tabela 9, foram efetuados os ensaios de determinação da estabilidade ao escorrimento e de extrusão em cilindro. Os resultados obtidos em cada ensaio estão apresentados na Tabela 10.

A resposta escorrimento apresenta valores entre 1 e 5. O produto passa no ensaio de estabilidade ao escorrimento quando avaliado com 1, 2 ou 3 e não passa quando avaliado com 4 ou 5. Pela análise dos resultados, 33 % dos resultados passaram no ensaio, sendo que apenas 19 % foram avaliados com 1 (situação ideal). Relativamente aos fabricos que falharam, 57 % foram avaliados com nota 5, o que implica o pior desempenho nesta variável.

Relativamente à variável extrusão, os resultados obtidos variam entre 8 e 78 segundos. Sabendo que os valores de extrusão dos selantes butílicos devem variar entre 5 e 10 segundos, apenas 10 % das experiências conduziram a valores de extrusão dentro desse intervalo. Na fronteira desse intervalo, verifica-se que 23,8 % exibem valores compreendidos entre 10 – 20 segundos e 66,7 % possuem valores superiores a 20 segundos.

Tabela 10: Resultados de escoamento e de extrusão em cilindro.

Experiências	Carga 1	Carga 2	Sílica 1	Sílica 2	Plasticizantes (P1+P2)	Auxiliar de processo	Fixos	Classificação do escoamento	Tempo de extrusão (s)
1	9,26	45,80	3,50	0,60	29,59	1,88	9,37	1	57
2	11,90	39,80	3,50	0,60	33,33	1,50	9,37	2	24
3	11,90	45,80	3,50	0,20	27,73	1,50	9,37	2	78
4	11,90	39,80	1,50	0,20	35,73	1,50	9,37	5	18
5	7,90	39,80	1,50	0,60	39,33	1,50	9,37	5	9
6	7,90	45,80	3,50	0,20	30,23	3,00	9,37	5	23
7	7,90	39,80	3,50	0,20	37,73	1,50	9,37	5	22
8	11,90	39,80	3,50	0,20	32,23	3,00	9,37	5	23
9	7,90	42,48	3,50	0,39	34,04	2,31	9,38	3	24
10	11,90	39,80	1,50	0,60	33,83	3,00	9,37	4	20
11	7,90	43,78	2,79	0,60	34,05	1,50	9,38	1	29
12	11,90	45,80	1,50	0,20	28,23	3,00	9,37	5	58
13	7,90	45,80	1,50	0,60	31,83	3,00	9,37	5	21
14	11,90	45,80	3,50	0,60	25,83	3,00	9,37	1	60
15	7,90	39,80	1,50	0,20	38,23	3,00	9,37	5	8
16	7,90	45,80	2,28	0,20	32,24	2,20	9,38	5	20
17	7,90	39,80	3,50	0,60	35,83	3,00	9,37	1	26
18	9,76	39,80	2,49	0,40	35,18	3,00	9,37	5	16
19	7,90	45,80	1,50	0,36	33,57	1,50	9,37	5	21
20	9,64	43,17	1,50	0,20	34,62	1,50	9,37	5	15
21	11,90	45,80	1,50	0,60	29,33	1,50	9,37	4	65

Atendendo aos resultados obtidos e considerando o objetivo de estudar os efeitos mais significativos causados pelo aumento ou diminuição de cargas, sílicas, plasticizantes e auxiliares de processo, recorreu-se novamente ao *software* estatístico JMP 8® para efetuar o tratamento dos dados experimentais. Neste sentido foi realizada uma comparação dos efeitos através da variação média sofrida pela resposta do selante entre o valor mínimo e valor máximo do fator que compõe esse efeito. Quando entre o valor mínimo e o valor máximo não se encontra variação significativa na resposta, esse efeito tenderá a ser baixo, e, portanto, descartável do estudo. As estimativas dos efeitos (efeitos principais) foram calculadas para um nível de significância  $\alpha$  com valor de 0,05. Assim, quando o valor  $p \leq 0,05$ , os efeitos estão dentro do limite de confiança e são mais significativos. As Figuras 22 e 23 apresentam os gráficos dos efeitos de cada fator nas variáveis escoamento e extrusão, respetivamente,



estando estes representados de forma hierarquizada no sentido ascendente dos maiores (barras de cor verde) para os menores.

#### 4.1.1 Análise de efeitos no escorrimento

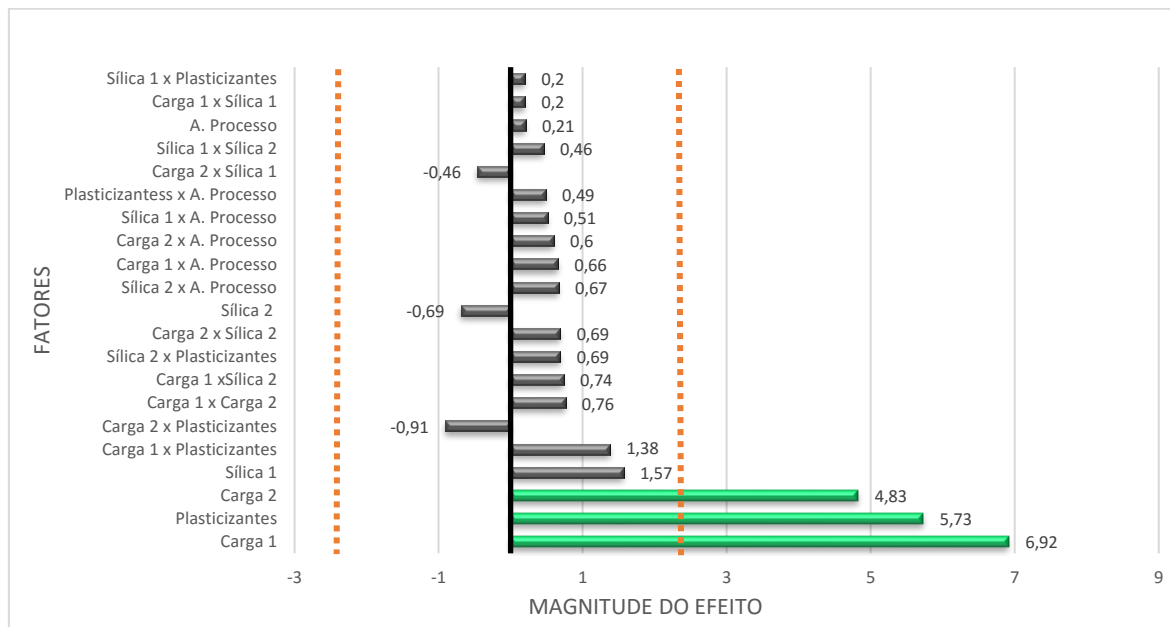


Figura 22: Gráfico de Pareto dos efeitos na variável escorrimento.

A Figura 22 representa o efeito positivo ou negativo de cada fator na variável escorrimento. Considerando o limite de confiança definido, apenas 3 dos 21 efeitos analisados se revelam estatisticamente significativos: Carga 1, Carga 2 e Plasticizantes. Os demais efeitos não se revelam tão importantes para o escorrimento, podendo-se desprezar como fonte de influência nos resultados.

Relativamente aos efeitos estatisticamente significativos, de registrar que todos eles evidenciam efeitos positivos na variável escorrimento (indesejável para o produto final), indicando que o escorrimento aumenta quando há um aumento dos respectivos fatores.

#### 4.1.2 Análise de efeitos na extrusão

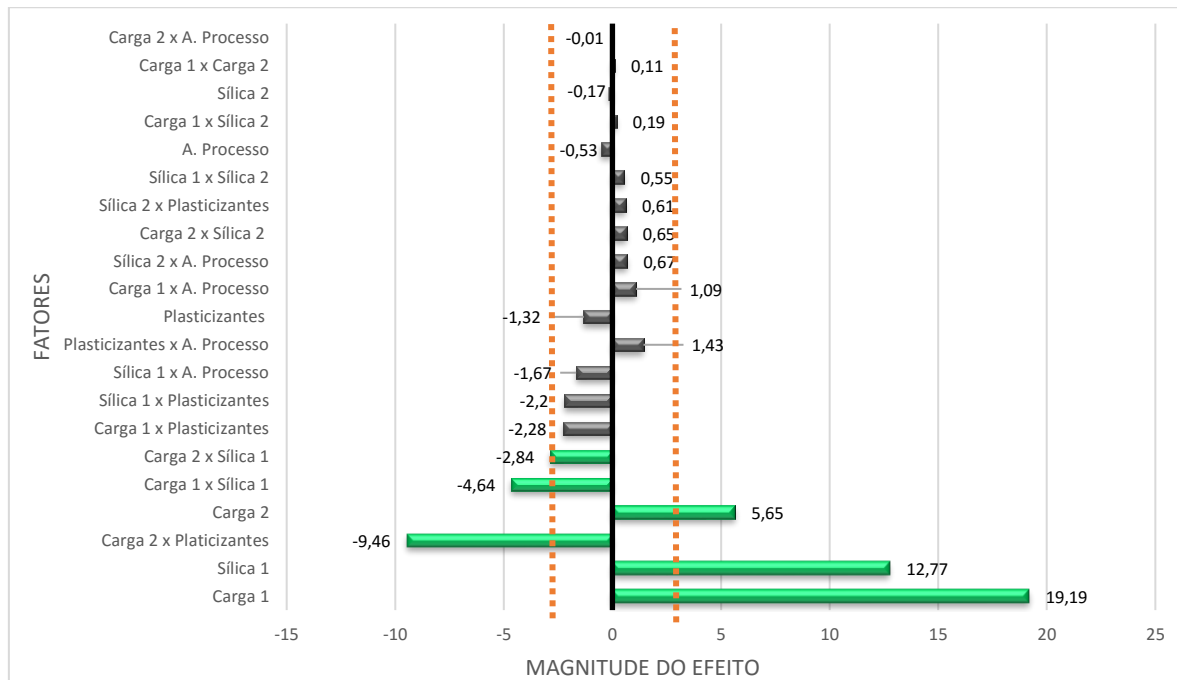


Figura 23: Gráfico de Pareto dos efeitos na variável extrusão.

A Figura 23 representa o efeito positivo ou negativo de cada fator na variável extrusão.

Seguindo a mesma abordagem da variável escorrimento, verifica-se que 6 dos 21 efeitos considerados se encontram dentro do limite de confiança. São eles: Carga 1, Sílica 1, Carga 2 x Plasticizantes, Carga 2, Carga 1 x Sílica 1 e Carga 2 x Sílica 1. Os resultados indicam que todos os fatores lineares promovem o aumento do tempo de extrusão (desvantajoso para o produto), enquanto os efeitos cruzados diminuem esta resposta (vantajoso para o produto).

A análise dos efeitos individuais sobre as duas respostas possibilitou a compreensão do impacto de cada fator nas formulações.

#### 4.1.3 Análise conjunta de fatores

No seguimento das análises de efeitos para cada resposta, realizou-se um estudo dos fatores de forma conjunta (Tabela 11) para se compreender de modo sistematizado a contribuição dos efeitos estatisticamente significativos para a qualidade do produto final.

Verifica-se que apenas a Carga 1 e a Carga 2 possuem influência simultânea nas duas variáveis, contrariamente aos restantes fatores individuais estudados.

Tabela 11: Análise conjunta de fatores.

Fatores	Efeito na variável		Efeito na qualidade do produto	
	Escorrimento	Extrusão	Escorrimento	Extrusão
Carga 1	Aumenta	Aumenta	Prejudica	Prejudica
Carga 2	Aumenta	Aumenta	Prejudica	Prejudica
Sílica 1	-	Aumenta	-	Prejudica
Plasticizantes	Aumenta	-	Prejudica	
Carga 2 x Plasticizantes	-	Diminui	-	Melhora
Carga 1 x Sílica 1	-	Diminui	-	Melhora
Carga 2 x Sílica 1	-	Diminui	-	Melhora

Em relação à variável escorrimento, verificou-se que a qualidade do produto final é influenciada de forma negativa pelo aumento dos fatores Carga 1, Carga 2 e Plasticizantes. Assim, o aumento de apenas um destes fatores impõe uma redução sobre os restantes dois fatores (dado a soma de todos as frações ser 100 %), levando-os a melhorar a qualidade do selante butílico na propriedade do escorrimento.

Em relação à variável extrusão, verificou-se que o aumento dos fatores lineares Carga 1, Carga 2, Sílica 1, prejudicam também a reposta, enquanto que os efeitos cruzados Carga 2 x Plasticizantes, Carga 1 x Sílica 1 e Carga 2 x Sílica 1 melhoram-na.

Após analisar os resultados no sentido de perceber que fatores e efeitos mais influenciam os ensaios experimentais, percebeu-se que pelo aumento moderado da fração mássica de plasticizantes, as Cargas 1 e 2 diminuem também de forma moderada, conseguindo-se compensar efeitos no que diz respeito à qualidade do produto final. De entre as experiências realizadas, apenas as experiências 1, 11, 14 e 17 exibiram um escorrimento ideal, considerando desprezíveis as restantes. De forma a seleccionar a experiência com maior potencial para aprovação, analisaram-se de seguida os tempos de extrusão para estas quatro experiências, concluindo-se que as experiências 1 e 14 possuíam valores de extrusão muito elevados (57 e 60 segundos respetivamente) contrariamente às experiências 11 e 17 (29 e 26 segundos respetivamente). Apesar de não existir nenhuma formulação cujos resultados fossem os pretendidos, percebeu-se que trabalhando em torno da experiência 17 aparentemente se estaria mais próximo de refinar a composição do selante.

Estando na posse das tendências de comportamento devido à realização da análise conjunta de fatores e efeitos, procurou-se melhorar a experiência 17, realizando-se novas experiências (Tabela 12) com base no know-how técnico detido pela empresa e no conhecimento gerado com este estudo, tendo em consideração novos limites máximos e mínimos para os fatores. Os fatores: auxiliar de processo e fixos mantiveram a sua concentração mássica em todas as formulações. Relativamente aos plasticizantes, P1 variou de 0,0 % a 44 % e P2 variou entre 0,0 % e 35,8 %. Os restantes fatores variaram do seguinte modo:

- Carga 1 variou entre 7,6 % e 7,9 %;
- Carga 2 variou de 30,0 % a 39,8 %;
- Sílica 1 variou entre 3,5 % e 4,0 %;
- Sílica 2 variou entre 0,6 % e 1,0 %;

Os resultados da avaliação do escorrimento e da extrusão referentes aos ensaios de refinamento da formulação do Selbutil-1 são apresentados na Tabela 12. A melhor solução passou por reduzir as duas cargas (Carga 1 e Carga 2), e para compensar esse efeito aumentaram-se as frações de plasticizantes (P1 e P2) e das sílicas (Sílica 1 e Sílica 2). Note-se que esses efeitos foram moderados uma vez que o aumento de um provoca a diminuição de outro para equilíbrio da fórmula. A experiência 17 (8) cumpriu os requisitos, uma vez que não apresentou escorrimento (nota 1) e obteve 6 segundos no ensaio de extrusão em cilindro (especificação 5-10 segundos). As semelhanças entre os selantes Sikabutyl-1 (produto já comercializado pela Sika Portugal, S.A.) e Selbutil-1 (primeiro ensaio) são visíveis na Figura 24.

*Tabela 12: Matriz de experiências para obtenção do Selbutil-1 e resultados de escorrimento e de extrusão.*

Experiências	Carga 1	Carga 2	Sílica 1	Sílica 2	Plasticizantes		Auxiliar de processo	Fixos	Classificação do escorrimento	Tempo de extrusão (s)
					P1	P2				
17	7,90	39,80	3,50	0,60	17,60	11,73	3,00	9,37	1	26
17 (1)	7,90	39,80	3,50	0,60	0,00	35,83	3,00	9,37	1	27
17 (2)	7,90	30,00	4,00	0,60	20,13	25,00	3,00	9,37	5	13
17 (3)	7,90	39,80	3,50	0,60	35,83	0,00	3,00	9,37	1	10
17 (4)	7,63	39,00	4,00	1,00	36,00	0,00	3,00	9,37	1	14
17 (5)	7,63	37,00	4,00	1,00	38,00	0,00	3,00	9,37	1	13
17 (6)	7,63	33,00	4,00	1,00	42,00	0,00	3,00	9,37	1	9
17 (7)	7,63	33,00	4,00	1,00	42,00	0,00	3,00	9,37	1	11
17 (8)	7,63	31,00	4,00	1,00	44,00	0,00	3,00	9,37	1	6

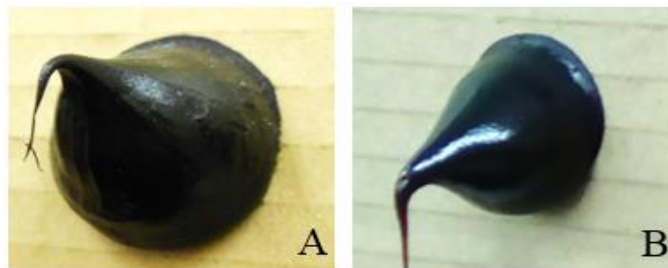


Figura 24: Ensaio de estabilidade ao escoamento realizado ao Sikabutyl-1 (A) e ao Selbutil-1 (B).

## 4.2 Selante butílico para vedação de juntas de borracha - Selbutil-2

Depois de produzir o Selbutil-1, efetuou-se o estudo do Selbutil-2. Conforme descrito anteriormente não se realizou um estudo tão aprofundado para este selante e por essa razão não se elaborou um desenho de misturas. Contudo o estudo do primeiro selante permitiu identificar os fatores com maior impacto nas formulações ao nível das variáveis escoamento e extrusão. Desse modo gerou-se uma matriz de 9 experiências para o Selbutil-2, apresentada na Tabela 13, com base nas conclusões do estudo de fatores e efeitos do selante anterior e no *know-how* técnico detido pela empresa. Foram utilizados os mesmos componentes, com uma exceção: introduziu-se um plasticizante usado nas formulações do Sikabutyl-1 e do Sikabutyl-2, com maior viscosidade (P3). Os resultados da avaliação do escoamento e da extrusão referentes ao Selbutil-2 são apresentados na Tabela 13.

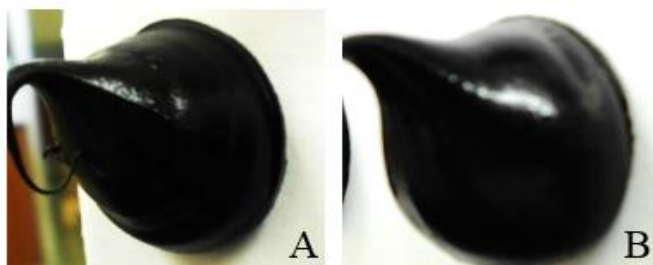
Tabela 13: Matriz de experiências para obtenção do Selbutil-2 e resultados de escoamento e de extrusão.

Experiências	Carga 1	Carga 2	Sílica 1	Sílica 2	Plasticizantes			Auxiliar de processo	Fixos	Classificação do escoamento	Tempo de extrusão (s)
					P1	P2	P3				
1	40,00	21,16	1,50	0,20	31,78	0,00	0,00	0,00	9,37	2	15
2	40,00	21,16	1,50	0,20	18,15	0,00	13,63	0,00	9,37	2	20
3	40,00	20,16	1,50	0,20	18,15	0,00	13,63	1,00	9,37	5	10
4	40,00	20,16	2,00	0,20	18,15	0,00	13,63	0,50	9,37	3	15
5	39,00	19,86	2,00	0,50	19,15	0,00	13,63	0,50	9,37	1	13
6	38,50	19,86	2,00	0,50	19,15	0,00	13,63	1,00	9,37	1	13
7	37,50	19,86	2,00	0,50	20,15	0,00	12,63	2,00	9,37	1	12
8	37,50	19,86	2,00	0,50	0,00	32,78	0,00	2,00	9,37	1	11
9	35,50	19,86	3,00	0,50	0,00	33,28	0,00	2,50	9,37	1	9

Numa primeira tentativa utilizou-se apenas o plasticizante P1 (com menor viscosidade) numa tentativa de obter o tempo de extrusão ideal, uma vez que a formulação não continha solvente. Após o fabrico verificou-se que o produto obtido tinha pouca coesão devido à dificuldade da ligação entre os componentes da mistura. Optou-se então por adicionar um dos plasticizantes utilizado no fabrico do Sikabutyl-2 (P3) em simultâneo com o P1.

Analogamente ao produto anterior, reduziram-se as duas cargas (Carga 1 de 40,0 % para 35,5 % e Carga 2 de 21,2 % para 19,9 %), compensando esse efeito com o aumento das sílicas (Sílica 1 aumentou de 1,5 % para 3,0 % e Sílica 2 aumentou de 0,2 % para 0,5 %) e adicionou-se o auxiliar de processo, cuja concentração mássica variou entre 0,5 % e 2,5 %. Entendeu-se que seria vantajoso usar apenas o plasticizante P2 (com viscosidade intermédia entre P1 e P3) de forma a conseguir baixar a viscosidade do produto e tornando-o mais económico.

Após a realização das experiências concluiu-se que a experiência nº 9 cumpriu os requisitos estabelecidos, uma vez que não sofreu escorrimento no ensaio de estabilidade ao escorrimento e obteve 9 segundos no ensaio de extrusão em cilindro (especificação 5-10 segundos). A Figura 25 mostra o aspeto do Sikabutyl-2 e do Selbutil-2 no primeiro ensaio, sendo possível observar as semelhanças existentes.



*Figura 25: Ensaio de estabilidade ao escorrimento realizado ao Sikabutyl-2 (A) e ao Selbutil-2 (B).*

### 4.3 Formulações

A Tabela 14 apresenta as formulações dos selantes butílicos Sikabutyl-1 e Sikabutyl-2, bem como as composições do Selbutil-1 e do Selbutil-2 estabelecidas nas secções 4.1 e 4.2. Note-se que os plasticizantes utilizados nas formulações dos selantes isentos de solvente possuem uma viscosidade mais baixa que os usados nas formulações dos selantes butílicos produzidos na empresa, conforme descrito no ponto 2.3.2.

Tabela 14: Formulações dos selantes butílicos Sikabutyl-1, Selbutil-1, Sikabutyl-2 e Selbutil-2.

Matérias-primas	Sikabutyl-1	Selbutil-1	Sikabutyl-2	Selbutil-2
	%	%	%	%
Borracha butílica	6,64	6,64	2,55	2,55
Agente de pegajosidade	2,45	2,45	2,53	2,53
Agente antioxidante	0,03	0,03	0,03	0,03
Pigmento	0,25	0,25	0,25	0,25
Carga 1	11,89	7,63	40,00	35,50
Carga 2	45,81	31,00	21,16	19,86
Sílica 1	1,50	4,00	1,50	3,00
Sílica 2	0,20	1,00	0,20	0,50
Plasticizantes	17,38	44,00	23,78	33,28
Solvente	13,85	-	8,00	-
Auxiliar de processo	-	3,00	-	2,50
	100,00	100,00	100,00	100,00

Conforme evidenciado, a formulação de selantes isentos de solvente implica modificações significativas relativamente às formulações dos selantes produzidos pela empresa que contêm solvente (Sikabutyl-1 e Sikabutyl-2). Porém, as frações mássicas de borracha butílica e de agente de pegajosidade não sofreram alteração quando se geraram os selantes Selbutil-1 e Selbutil-2, bem como as percentagens do agente antioxidante e do pigmento.

Por outro lado, verifica-se que o Selbutil-1 possui menos 19,0 % do total de cargas, mais 3,3 % do total de sílicas e mais 26,6 % de plasticizantes relativamente ao Sikabutyl-1, bem como uma adição de 3,0 % de auxiliar de processo. Por sua vez, o Selbutil-2 possui menos 5,8 % do total de cargas, mais 1,8 % de sílicas e 9,5 % de plasticizantes relativamente ao Sikabutyl-2 e teve a adição de 2,5 % de auxiliar de processo.

## 4.4 Ensaios complementares

Após o estudo dos selantes butílicos isentos de COV, realizaram-se ensaios complementares de forma a avaliá-los, no sentido de os comparar com os selantes butílicos produzidos pela empresa, cujos resultados são apresentados a seguir.

### a) Verificação da migração de plasticizantes

A migração de plasticizantes não é desejada uma vez que o produto perde flexibilidade e como consequência tem menor tempo de vida. No entanto se for em pequenas quantidades esta migração facilita a entrada do selante em alguns interstícios das superfícies melhorando a sua selagem. Este ensaio indica se o selante liberta ou não por migração plasticizantes e em que extensão. Verificou-se que após algum tempo de aplicação sobre um cartão, o Selbutil-1 não sofreu migração contrariamente ao Selbutil-2. Estes resultados eram os desejados, uma vez que o mesmo acontecia nos selantes correspondentes já produzidos.

### b) Tempo de formação de pele

O Sikabutyl-1 e o Sikabutyl-2 são produtos que contêm solvente nas suas composições e nos quais se verifica formação de uma fina camada de pele, ou seja, secagem superficial do produto. O tempo de formação de pele do primeiro varia entre 10 e 30 minutos e do segundo pode demorar cerca de 40 a 60 minutos.

Relativamente ao Selbutil-1 e ao Selbutil-2 não se observou a formação de pele, facto atribuído à ausência de solvente.

De forma a clarificar qual a influência do solvente na superfície dos selantes butílicos, geraram-se mais dois selantes: Selbutil-1CS e Selbutil-2CS. O primeiro possui a mesma composição do Selbutil-1, mas adicionou-se 13,9 % de solvente (quantidade usada na formulação do Sikabutyl-1). De igual modo, o Selbutil-2CS possui a composição do Selbutil-2 com um acréscimo de 8,0 % de solvente (quantidade usada na formulação do Sikabutyl-2). Verificou-se que esse acréscimo de solvente originou formação de pele nos dois produtos, notando-se que o Selbutil-1 (CS) demorou cerca de 8 horas a alcançar esse efeito e o Selbutil-2 (CS) demorou cerca de 30 horas.

Realizaram-se ainda dois testes adicionais de forma a obter resultados mais conclusivos: a medição dos ângulos de contacto, que possibilitou avaliar o carácter



hidrofóbico dos selantes com e sem solvente, e a análise FTIR que permitiu identificar os possíveis grupos funcionais presentes em cada selante.

Nessa perspectiva, os testes adicionais foram realizados aos selantes: Sikabutyl-1, Sikabutyl-2, Selbutil-1, Selbutil-2, Selbutil-1CS e Selbutil-2CS.

➤ Medição dos ângulos de contacto

A Figura 26 apresenta o valor médio dos ângulos de contacto,  $\theta$  ( $^{\circ}$ ), formados entre a superfície do selante e uma gota de água para cada amostra de selante e o respetivo desvio padrão. Foram realizadas no mínimo 9 medições com cada selante.

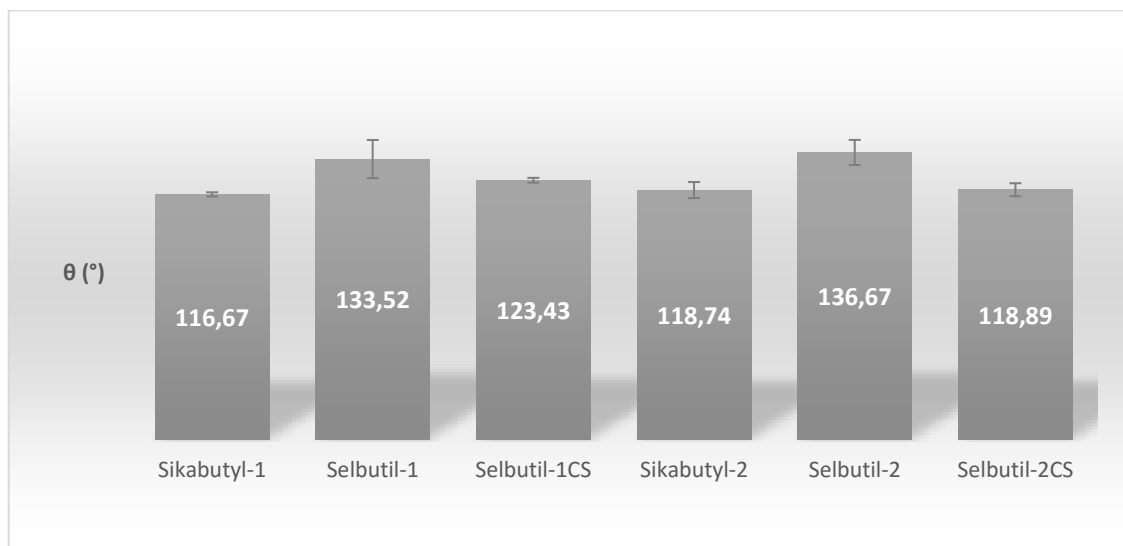


Figura 26: Valores médios dos ângulos de contacto para cada selante butílico.

Todos os selantes apresentam comportamento hidrofóbico, ou seja,  $\theta > 90^{\circ}$ , como ilustra a Figura 27.

Entre os selantes, o Sikabutyl-1 e o Sikabutyl-2 são os menos hidrofóbicos e apresentam valores semelhantes,  $116,67 \pm 1,00^{\circ}$  e  $118,74 \pm 3,83^{\circ}$  respetivamente. Nestes dois produtos, a interação entre a superfície com selante e a gota de água é maior devido ao efeito que o solvente teve sobre a superfície, nomeadamente, migração preferencial de compostos do seio do selante para a periferia (maior polaridade). Significa por isso que existe maior tendência para a gota se espalhar (maior força adesiva).

Contrariamente, o Selbutil-1 e o Selbutil-2 (produtos sem solvente) são mais hidrofóbicos, com valores de  $133,52 \pm 9,09^{\circ}$  e  $136,67 \pm 5,98^{\circ}$  respetivamente, sendo por isso menos adesivos e mais coesivos (menor tendência para a gota se espalhar).

O Selbutil-1CS e o Selbutil-2CS apresentaram os respectivos valores de  $123,43 \pm 1,15^\circ$  e  $118,89 \pm 3,11^\circ$ . Os resultados são semelhantes aos obtidos para os selantes produzidos na empresa (com solvente), confirmando que a adição de solvente é o fator associado à formação de pele.

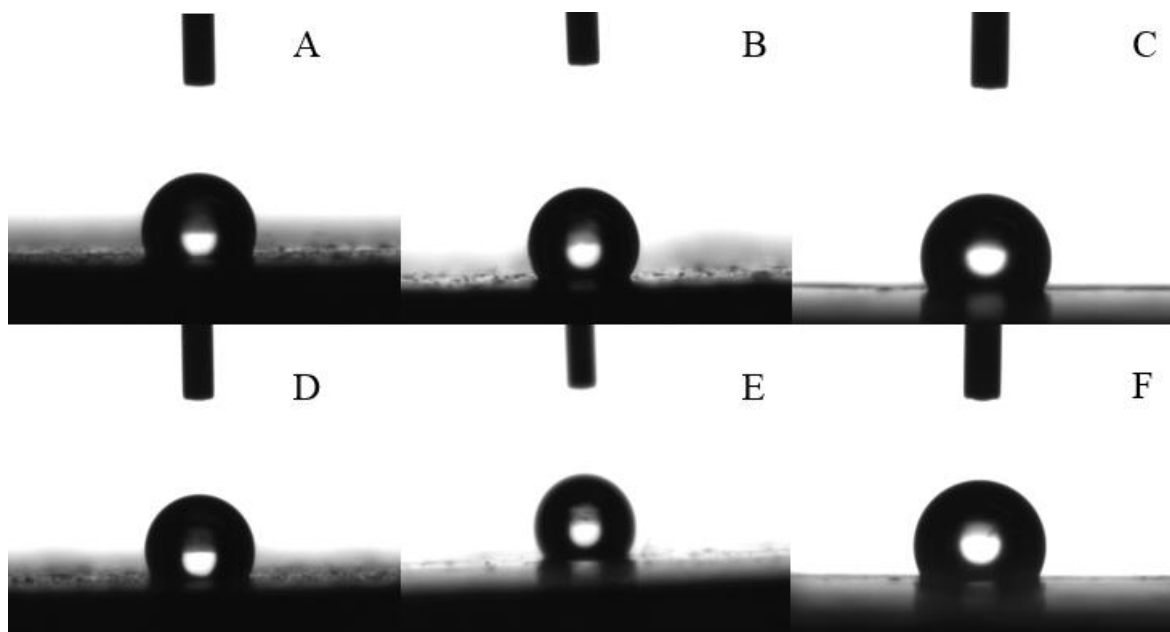


Figura 27: Comportamento hidrofóbico evidenciado pelas gotas de água sobre as superfícies dos selantes butílicos: A) Sikabutyl-1, B) Selbutil-1, C) Selbutil-1CS, D) Sikabutyl-2, E) Selbutil-2 e F) Selbutil-2CS.

#### ➤ Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os selantes butílicos em estudo possuem na sua constituição as mesmas matérias-primas, dos que são atualmente produzidos na empresa, diferindo apenas no tipo de plasticizante utilizado, presença de solvente e inclusão de um auxiliar de processo.

A interpretação dos espectros obtidos nesta tese foi feita com recurso ao *software* Spectrum Search Plus da PerkinElmer, que permitiu ainda determinar a correlação entre diferentes espectros (ver Apêndice B). O Selbutil-1 apresentou uma correlação de 80,3 % com o Sikabutyl-1 e o Selbutil-1CS obteve 77,9 %. Em relação ao Selbutil-2, este obteve 71,5 % de correlação com o Sikabutyl-2 e o Selbutil-2CS obteve 77,1 %. O critério de aceitação foi definido para 98,0 %, pelo que os produtos formulados são significativamente diferentes dos já comercializados pela empresa, uma vez que apresentam correlações inferiores ao valor definido. Essas diferenças são subjacentes ao aumento percentual de plasticizantes, introdução de auxiliar de processo, diminuição das cargas e sílicas e também ao efeito da remoção de solvente no Selbutil-1 e no Selbutil-2.

As Figuras 28 e 29 mostram os espectros IV das amostras de selantes, obtidos por FTIR com ATR. Nas duas figuras é notório que os selantes produzidos na empresa (espectros de cor verde) se diferenciam dos restantes pelas fortes absorções em certas regiões, nomeadamente entre  $1470\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$ , entre  $895\text{-}825\text{ cm}^{-1}$  e entre  $740\text{-}680\text{ cm}^{-1}$ . No restante domínio das figuras as semelhanças são notórias.

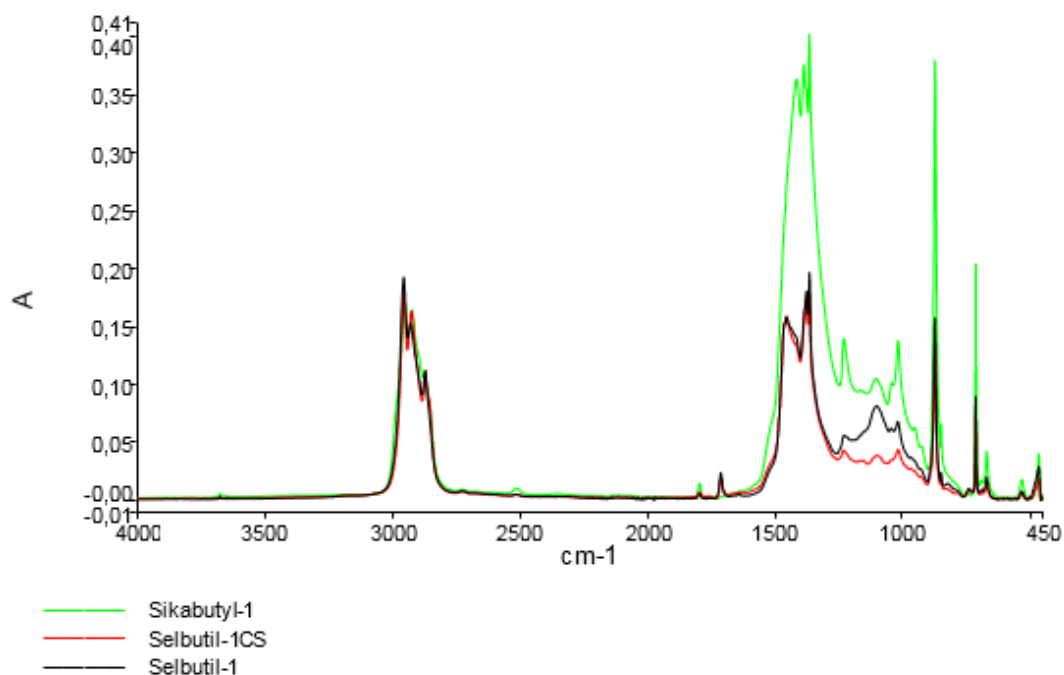


Figura 28: Espectros FTIR das amostras dos selantes butílicos: Sikabutyl-1, Selbutil-1 e Selbutil-1CS.

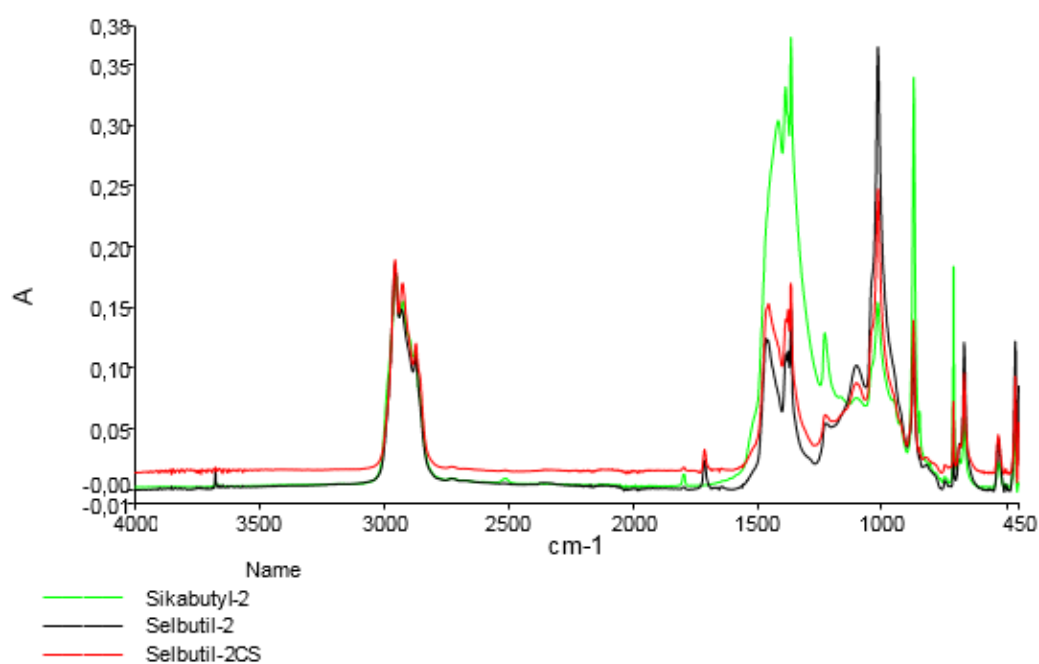


Figura 29: Espectros FTIR das amostras dos selantes butílicos: Sikabutyl-2, Selbutil-2 e Selbutil-2CS.

No sentido de se interpretarem estes resultados, obtiveram-se também os espectros de cada matéria-prima (ver Figuras B.19 a B.31 no Apêndice B), tornando possível compreender a influência de cada componente nos produtos finais, tendo em consideração a percentagem usada e os espectros individuais e da formulação.

As bandas atribuídas às regiões  $895\text{-}825\text{ cm}^{-1}$  e  $740\text{-}680\text{ cm}^{-1}$  são representativas das cargas (Carga 1 e Carga 2) e das sílicas (Sílica 1 e Sílica 2). Nota-se maior intensidade de absorção nos espectros do Sikabutyl-1 e do Sikabutyl-2, tal como esperado, pois existe maior percentagem em massa desses componentes nas suas formulações relativamente aos demais produtos.

Entre  $1485\text{ cm}^{-1}$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  as bandas podem ser atribuídas em maior extensão aos plasticizantes. A intensidade de absorção é superior nos espectros do Sikabutyl-1 e do Sikabutyl-2, contrariamente ao esperado, uma vez que a percentagem em massa dos plasticizantes é inferior nestes produtos. Esse facto pode ser atribuído à secagem do solvente que possivelmente acarretou consigo a migração dos plasticizantes para a superfície, gerando-se um gradiente de concentração.

Nos espectros dos selantes Selbutil-1CS e Selbutil-2CS existem diferenças na intensidade de absorção. Essa discrepância é notória na zona entre  $1250$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$ . A diferença deve-se à formação de pele que ocorre muito mais rapidamente no primeiro material (8 h *versus* 30 h), potencialmente devido à maior quantidade de solvente na sua constituição, o que leva a que a composição à superfície se modifique.

### c) Ensaio de consistência, densidade e teor de matérias voláteis

Os valores de penetração, densidade e o teor de matérias voláteis dos selantes butílicos preparados e estudados neste trabalho estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15: Valores de penetração, densidade e teor de matérias voláteis.

	Sikabutyl-1	Selbutil-1	Sikabutyl-2	Selbutil-2
Penetração (1 dmm)	248	272	260	265
Densidade ( $\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	1,40	1,12	1,42	1,36
Teor de matérias voláteis (%)	7,19	9,37	4,82	4,59

Verifica-se que o Selbutil-1 e o Selbutil-2 apresentam menor consistência (valores de penetração mais elevados) do que os selantes com solvente. Estes resultados devem-se ao aumento percentual de plasticizante nos selantes isentos de solvente e à adição do auxiliar de processo na sua formulação.

Os valores de densidade dos selantes Selbutil-1 e Selbutil-2 são inferiores aos valores obtidos para o Sikabutyl-1 e o Sikabutyl-2. Mais uma vez, devido ao aumento percentual de plasticizantes com menor peso molecular e menor densidade que os usados nos selantes com solvente e devido à diminuição das cargas.

O Selbutil-1 apresenta um teor de matérias voláteis superior ao Sikabutyl-1 enquanto o Selbutil-2 apresenta um valor semelhante ao Sikabutyl-2. Isto deve-se de forma mais evidente não só às alterações percentuais das cargas e das sílicas, no Selbutil-1, como também ao maior aumento do conteúdo em plasticizantes (ver Tabela 14).

*d) Determinação da estabilidade ao escorrimento na estufa*

O ensaio de estabilidade ao escorrimento na estufa permitiu averiguar se os selantes butílicos com e sem solvente apresentaram escorrimento após 24 h na estufa à temperatura de  $50 \pm 2$  °C. Ambos evidenciaram estabilidade ao escorrimento (Figura 30), significando por isso que mantêm as suas características após algum tempo de serem aplicados, sendo vantajoso quando são expostos a condições mais abruptas.

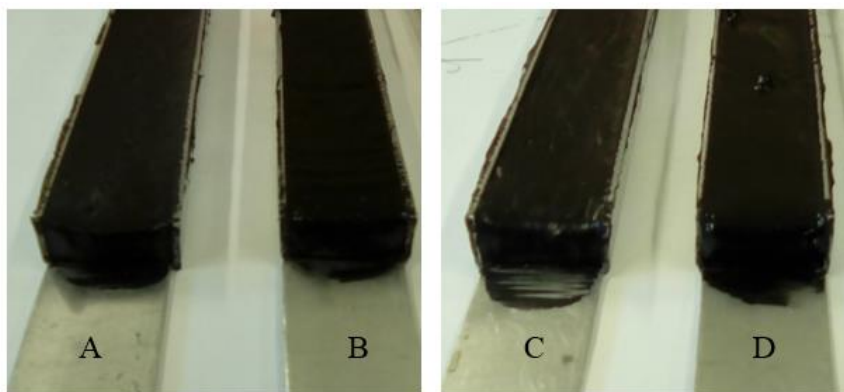


Figura 30: Selantes butílicos após o ensaio de estabilidade ao escorrimento na estufa: Sikabutyl-1 (A), Selbutil-1 (B), Sikabutyl-2 (C) e Selbutil-2 (D).

*e) Determinação da estabilidade ao calor*

Este ensaio permitiu avaliar a perda de massa relativa dos selantes butílicos (%) durante 28 dias (Figura 31). É um ensaio de envelhecimento, uma vez que os selantes são

avaliados como se tivesse decorrido algum tempo de vida, permitindo também mostrar como se comportam quando submetidos a condições mais extremas de temperatura.

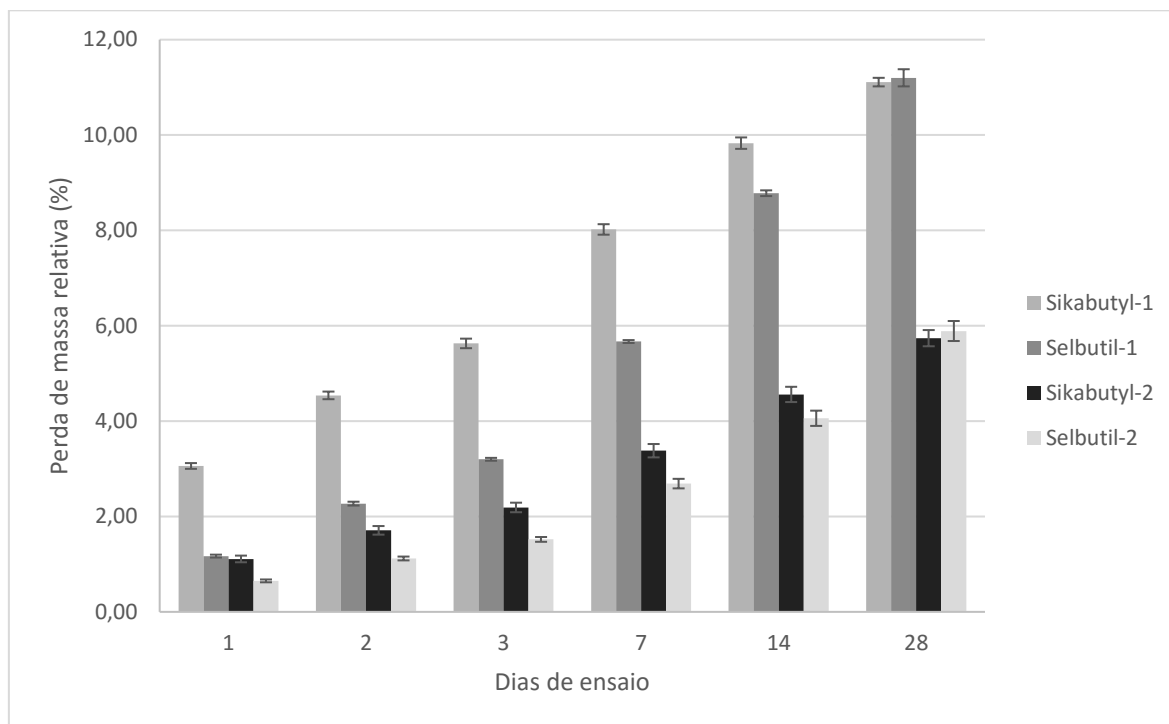


Figura 31: Perda de massa relativa dos selantes butílicos.

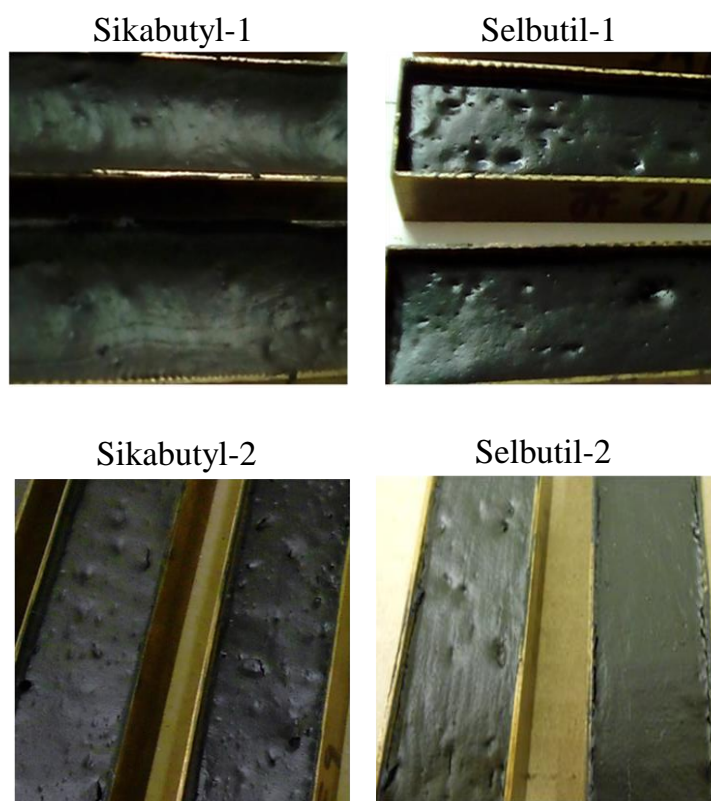
Os resultados obtidos são representativos nestes produtos, uma vez que este ensaio teve como objetivo verificar o aumento gradual da perda de massa relativa dos selantes.

Observa-se que após terminar o ensaio ( $t = 28$  dias), o Sikabutyl-1 e o Selbutil-1 perderam cerca do dobro de massa relativa comparativamente aos selantes Sikabutyl-2 e Selbutil-2. Isto deve-se mais uma vez às diferenças percentuais das matérias-primas nas suas formulações (ver Tabela 12). Pode-se concluir que a perda de massa relativa se deve não só à evaporação do solvente (selantes com solvente) mas também à evaporação de plasticizantes (selantes isentos de solvente).

Estes resultados são consistentes com os resultados do teor de voláteis (ver Tabela 15), dado que o Selbutil-1 possui o dobro de voláteis do Selbutil-2. Para além disso, o teor de voláteis do Selbutil-2 e Sikabutyl-2 são equivalentes, logo a perda de massa também foi aproximadamente igual. No caso do Sikabutyl-1 e Selbutil-1, os teores de voláteis diferem aproximadamente 2 % apenas, o que pode ainda justificar a perda percentual de massa equivalente (Figura 31).

O aspeto visual dos selantes butílicos com e sem solvente após o ensaio de estabilidade ao calor é apresentado na Figura 32. Verificou-se que ambos abateram um

pouco devido à perda de massa e que não surgiram fissuras, sendo possível concluir que os selantes isentos de solvente atuaram da mesma forma que os selantes com solvente, e que as bolsas de ar observadas são devidas à aplicação dos selantes nas calhas e não propriamente da exposição destes ao calor.



*Figura 32: Selantes butílicos após o ensaio de estabilidade ao calor.*

**f) Resistência ao pelado**

Este ensaio permitiu avaliar o desempenho dos selantes butílicos sem solvente, na medida em que compara os seus resultados com os selantes com solvente. Esse desempenho verifica-se pela determinação da tensão de rutura ou carga máxima necessária para separar o selante do substrato (ensaio com ângulo de 180°). Como referido na alínea h) em 3.2.2, foram utilizados dois corpos de prova para cada selante sendo que os resultados apresentados na Tabela 16 correspondem à média dos valores obtidos. Os gráficos originados estão ilustrados na Figura 33 para os dois corpos de prova ensaiados.

Os selantes isentos de solvente exigiram uma força média mais baixa que os selantes com solvente. Isto deve-se ao facto dos selantes isentos de solvente apresentarem menor

consistência e por isso acabam por apresentar uma menor coesão interna (necessidade de menor força para separar o selante do substrato).

Todos os selantes obtiveram aderência aos dois tipos de substrato, como se observa no exemplo apresentado na Figura 34, concluindo-se que ocorreu uma separação coesiva em todos os produtos (“falha” coesiva).

Tabela 16: Resultados da tensão de rutura média para cada selante.

Tensão de rutura média (N)	Sikabutyl-1	Selbutil-1	Sikabutyl-2	Selbutil-2
	0,44	0,31	0,24	0,18

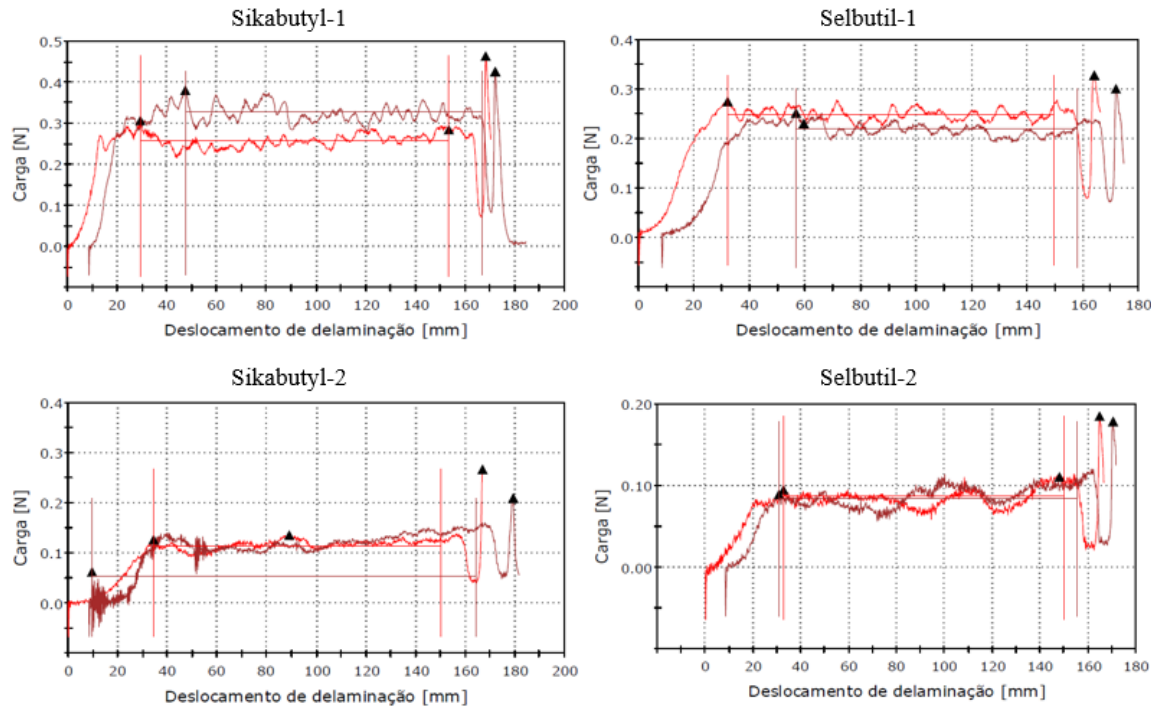


Figura 33: Gráficos da tensão de rutura (carga) em função do deslocamento.



Figura 34: Exemplo de um corpo de prova com selante butílico após o ensaio de resistência ao pelado a 180°.



## 5. CONCLUSÕES

Para a execução deste trabalho identificaram-se as respostas (variáveis dependentes) que se pretendeu estudar: extrusão e escorrimento. Estas variáveis dependem da viscosidade, tixotropia e resistência à deformação, que são propriedades muito importantes pois ditam a qualidade do produto final.

Foi realizado um planeamento de experiências envolvendo formulações para o desenvolvimento do Selbutil-1. Usou-se a metodologia do desenho de misturas (Mixture Design) para se poder estudar alguns dos fatores que determinam a qualidade dos selantes, nomeadamente quantidade de cargas, sílicas, plasticizantes e auxiliar de processo. Concluiu-se que o planeamento de experiências foi rápido e eficiente, permitindo uma poupança de tempo e de recursos. A análise de efeitos nas repostas escorrimento e extrusão, quer de forma individual, quer de forma conjunta, possibilitou a compreensão do impacto de cada fator nas formulações do Selbutil-1. O resultado final foi um selante livre de solvente, cuja composição é: 6,64 % de borracha butílica; 2,45 % de agente promotor de pegajosidade; 0,03 % de agente antioxidante; 0,25 % de pigmento; 7,63 % de carga 1; 31,00 % de carga 2; 4,00 % de sílica 1; 1,00 % de sílica 2; 44,00 % de plasticizantes e 3,00 % de auxiliar de processo.

Não se realizou um estudo tão aprofundado para o Selbutil-2 com um planeamento de experiências tal como no caso anterior. Contudo o estudo do Selbutil-1 permitiu identificar os fatores com maior impacto nas formulações ao nível das variáveis escorrimento e extrusão, conseguindo-se gerar experiências para o Selbutil-2 com base na experiência adquirida. O resultado foi um novo selante sem solvente, constituído por: 2,55 % de borracha butílica; 2,53 % de agente promotor de pegajosidade; 0,03 % de agente antioxidante; 0,25 % de pigmento; 35,50 % de carga 1; 19,86 % de carga 2; 3,00 % de sílica 1; 0,50 % de sílica 2; 33,28 % de plasticizantes e 2,50 % de auxiliar de processo.

Os ensaios complementares realizados serviram para comparar os selantes butílicos (com e sem solvente). Concluiu-se que os selantes butílicos isentos de COV aqui preparados possuem os mesmos atributos que os produzidos pela Sika, exceto no que toca à formação de pele, porque esse efeito apenas se observa com a evaporação do solvente.

As análises FTIR com ATR efetuadas, permitiram concluir que a formação de pele se deve à maior/menor migração de grupos funcionais para a superfície de película de

selante, nomeadamente, plasticizantes. A formação de pele é uma característica que em princípio não tem relevância porque os selantes são normalmente aplicados internamente, ou seja, não ficam expostos ao toque.

## 6. TRABALHO FUTURO

Grande parte do tempo desta dissertação foi dispensado para o desenvolvimento de selante butílicos em COV, tendo-se chegado a uma formulação bem-sucedida (Selbutil-1). Como tal seria útil para um estudo posterior, realizar um planejamento de experiências de desenho de misturas para o Selbutil-2, de forma a otimizar a sua composição, permitindo interpretar a influência dos diversos fatores na sua formulação.

Era importante aprofundar ainda mais o estudo de FTIR. Seria útil utilizar FTIR convencional e voltar a repetir a análise por FTIR com ATR, de forma a avaliar se há ou não diferenças entre composição superficial e composição no seio do selante.

Seria de igual modo útil gerar uma base de dados que possibilite comparar e/ou quantificar espectros, tanto de matérias-primas como de produtos.



## 7. REFERÊNCIAS

- [1] APA, Portal da Agência Portuguesa do Ambiente, Emissões atmosféricas. (2016). <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=82&sub2ref=314> (acedido 5 de Março de 2016).
- [2] APA, Portal da Agência Portuguesa do Ambiente, Compostos Orgânicos Voláteis. (2016). <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=82&sub2ref=314&sub3ref=322> (acedido 5 de Março de 2016).
- [3] S.A. Sika Portugal, Somos Sika, (2016). [https://prt.sika.com/pt/group/Aboutus/FactsandFigures/somos\\_sika.html](https://prt.sika.com/pt/group/Aboutus/FactsandFigures/somos_sika.html) (acedido 12 de Janeiro de 2016).
- [4] W. Costa, L. Silva, H. Wiebeck, Comportamento das forças de aderência do adesivo selante de silicone e do mastic butílico, Polímeros. Vol 21 (2011), pp. 23–26. [http://www.scielo.br/pdf/po/2011nahead/AOP\\_0661.pdf](http://www.scielo.br/pdf/po/2011nahead/AOP_0661.pdf).
- [5] F.A. Keimel, Historical Development of Adhesives and Adhesive Bonding, A. Pizzi, K.L. Mittal (Eds.), Handbook of Adhesive Technology, 2.<sup>a</sup> ed., Nova York, 2003.
- [6] D.J. Dun, Fundamentals of Adhesives and Sealants Technology, section 1, A.I.H. Committee (Ed.), Engineered Materials Handbook, Vol.3, Adhesives and Sealants, Brinson, 1990: pp. 48–49.
- [7] S. Rîpa, Mechanical properties of a silicon for high temperature applications, (Tese de Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica), Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade de Galati, 2009. <https://repositorio-aberto.up.pt/handle/10216/57761>.
- [8] Henkel Teroson, Henkel Teroson products for industry and crafts, Heidelberg, 2001.
- [9] W. Andrew, Adhesives Technology Handbook, 2nd ed., Norwich, NY, 2008.
- [10] J.M.G. Cowie, V. Arrighi, Rheology and mechanical properties, CRC Press (Ed.), Polymers: chemistry and physics of modern materials, 3<sup>a</sup> ed, Boca Raton, 2007: pp. 345-355.
- [11] R. Feltre, Química Orgânica, Vol 3, 4<sup>a</sup> ed, São Paulo: Moderna, 1997.
- [12] Sika Portugal SA, Soluções de selagem, colagem e proteção na reparação, Vila Nova de Gaia, 2014.

- [13] K. Adams, Designing with Adhesives and Sealants, section 6, A.I.H. Committee (Ed.), Engineered Materials Handbook, Vol.3, Adhesives and Sealants, Brinson, 1990: pp. 604–612.
- [14] M.J.L. Caetano, Ciência e Tecnologia da Borracha, (2014). [www.ctborracha.com](http://www.ctborracha.com) (acedido 15 de Novembro de 2015).
- [15] M.E.M. Almeida, A «vida» dos materiais e os materiais e a vida, Lisboa: Medialand, 2011.
- [16] N. Castaño, M. de Greiff, A.Naranjo, Applied Rubber Technology, Munich, Hanser Publishers, 2001.
- [17] M.E. Callapez, Os plásticos em Portugal - a origem da indústria transformadora, 1<sup>a</sup> ed, Lisboa: Estampa, 2000.
- [18] W.O. Buckley, K.J. Schroeder, Adhesive Modifiers, section 2, A.I.H. Committee (Ed.), Engineered Materials Handbook, Vol.3, Adhesives and Sealants, Brinson, 1990: pp. 175–182.
- [19] Â.A. Souza, Avaliação de plastificantes alternativos em composições de borracha, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011. <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/104037>.
- [20] R.M.M. de Paiva, Composição e propriedades de produtos adesivos de base solvente, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2009. <http://ria.ua.pt/handle/10773/3123>.
- [21] N. Morgan, A Química, Lisboa: Círculo de Leitores, 1996.
- [22] D.J. Dun, Fundamentals of Adhesives and Sealants Technology - Glossary of Terms, section 1, A.I.H. Committee (Ed.), Engineered Materials Handbook, Vol.3, Adhesives and Sealants, Brinson, 1990: pp. 20–21.
- [23] G. Bracco, B. Holst, Surface Science Techniques, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
- [24] B.M.F. Nunes, Funcionalização de superfícies de silício por radiação laser e implantação iónica: Estudo da molhabilidade, Tese de Mestrado, Universidade Técnica de Lisboa, 2008. [https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/395137854662/Tese\\_Funcionaliza%C3%A7%C3%A3o%20de%20Superf%C3%ADcies%20de%20Sil%C3%ADcio%20por%20Radia%C3%A7%C3%A3o%20Laser%20e%20Implanta%C3%A7%C3%A3o%20I%C3%B3nica%20-%20Estudo%20da%20Molhabilidade.pdf](https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/395137854662/Tese_Funcionaliza%C3%A7%C3%A3o%20de%20Superf%C3%ADcies%20de%20Sil%C3%ADcio%20por%20Radia%C3%A7%C3%A3o%20Laser%20e%20Implanta%C3%A7%C3%A3o%20I%C3%B3nica%20-%20Estudo%20da%20Molhabilidade.pdf)

- [25] H.M.A.R. Silva, M.P.M.C. Rodrigues, M.I. Eusébio, Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR): fundamentos e aplicação na caracterização de materiais de construção, 1<sup>a</sup> ed, Lisboa: LNEC, 2007.
- [26] B.H. Stuart, Infrared Spectroscopy: fundamentals and applications, Chichester: John Wiley & Sons, 2004.
- [27] M. Proust, Design of Experiments JMP ® 8 Design of Experiments Guide, 2<sup>a</sup> ed, Cary, NC, USA, 2009.  
[https://www.jmp.com/support/downloads/pdf/jmp8/jmp\\_doe\\_guide.pdf](https://www.jmp.com/support/downloads/pdf/jmp8/jmp_doe_guide.pdf).





# APÊNDICES

## Apêndice A: Equipamentos e utensílios utilizados na avaliação de selantes

Durante a realização desta dissertação foi necessário utilizar diversos equipamentos da Sika Portugal, S.A. Foram usados durante os ensaios principais e complementares realizados aos produtos em estudo, nomeadamente prensa manual (Figura A.1), pistola manual (Figura A.2), picnómetro de metal (Figura A.3), extrusora com balança analítica (Figura A.4) e extensómetro da marca INSTRON com Software Bluehill® (Figura A.5).



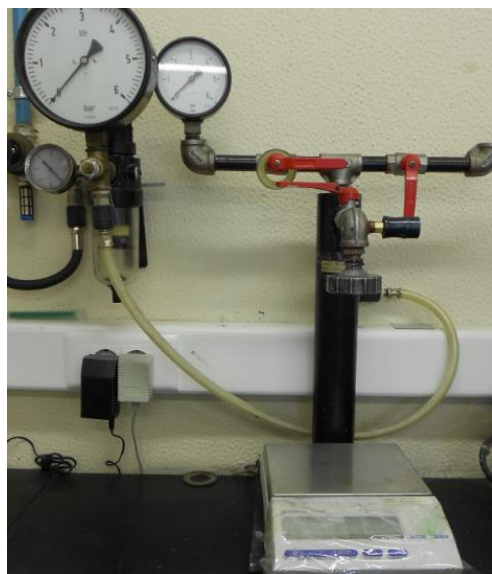
*Figura A.1: Prensa Manual.*



*Figura A.2: Pistola manual.*



*Figura A.3: Picnómetro de metal.*



*Figura A.4: Extrusora com balança analítica.*



*Figura A.5: Extensómetro da marca INSTRON com Software Bluehill®.*

## Apêndice B: Interpretação de espectros

Nesta dissertação surgiu a oportunidade de utilizar um espectrofotômetro FTIR SPECTRUM TWO PERKINELMER com recurso ao *software* Spectrum Search Plus (interpretação de espectros). O seu uso permitiu interpretar os espectros dos produtos obtidos e das matérias-primas usadas nas suas formulações (Figuras B.1 a B.31).

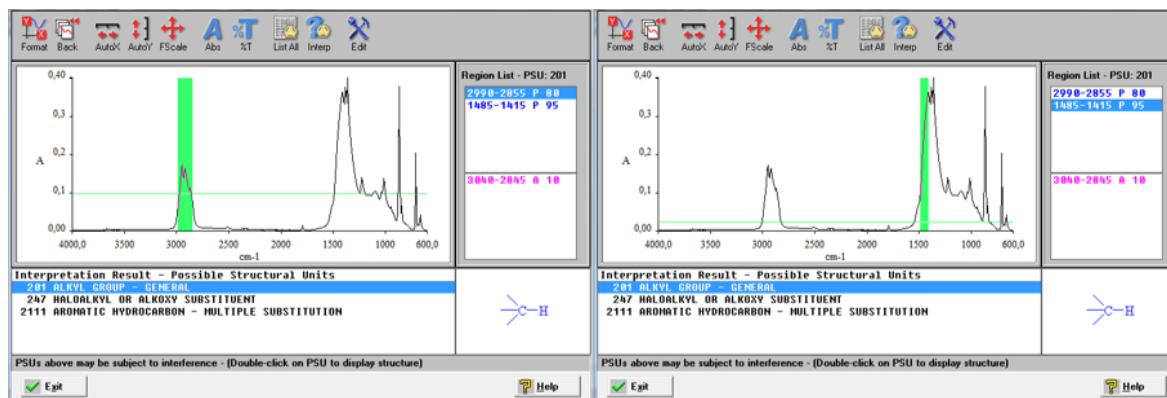


Figura B.1: Espectro do Sikabutyl-1 (unidade de estrutura 1).

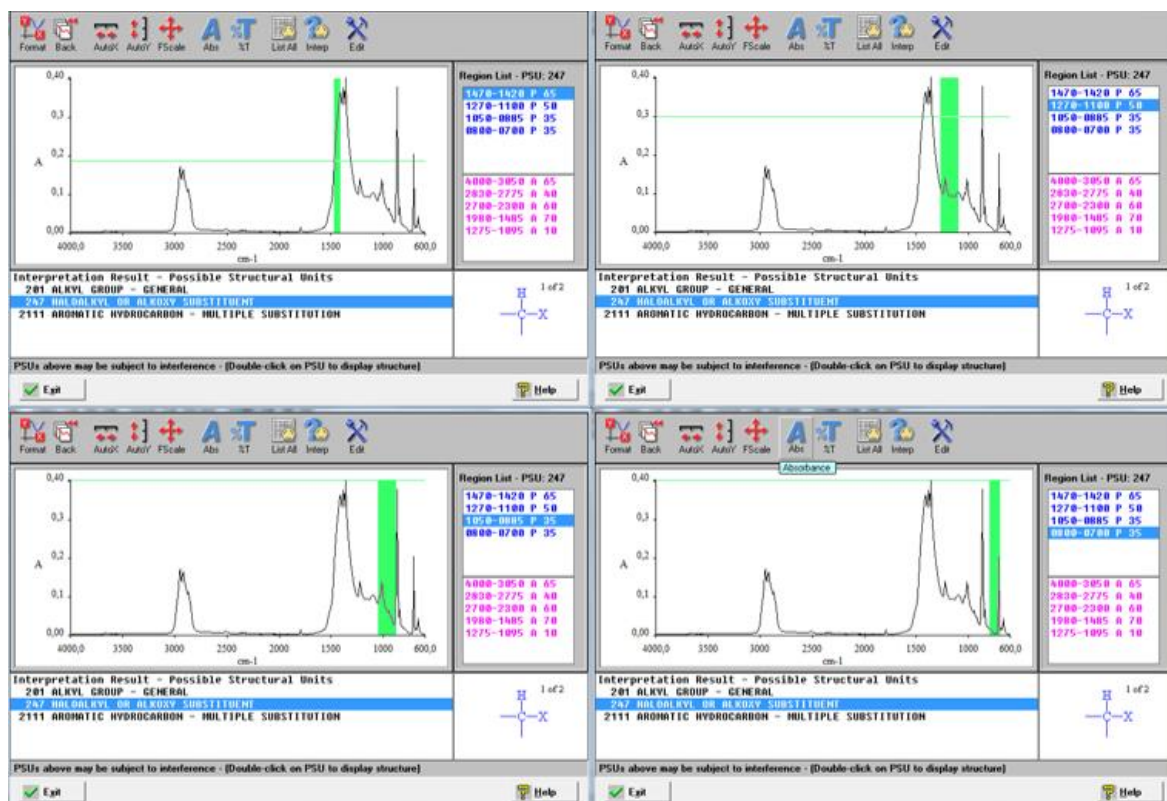


Figura B.2: Espectro do Sikabutyl-1 (unidade de estrutura 2).

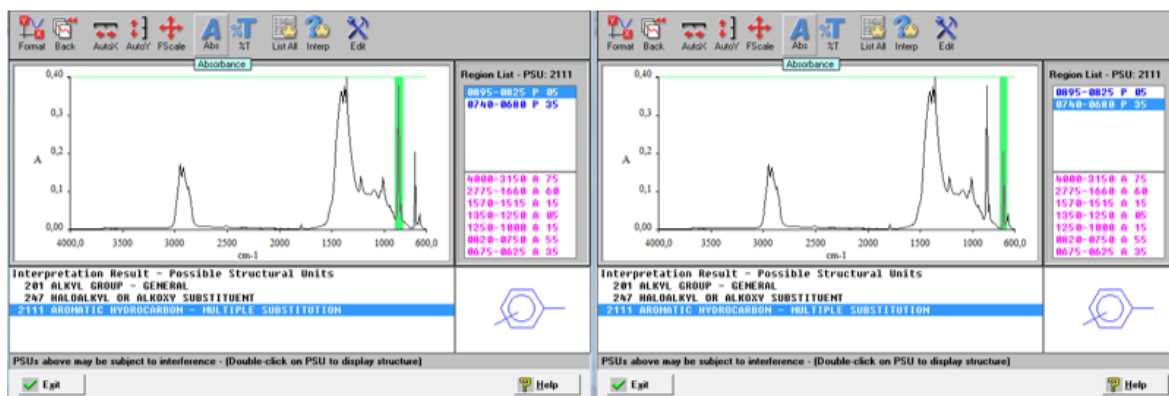


Figura B.3: Espectro do Sikabutyl-1 (unidade de estrutura 3).

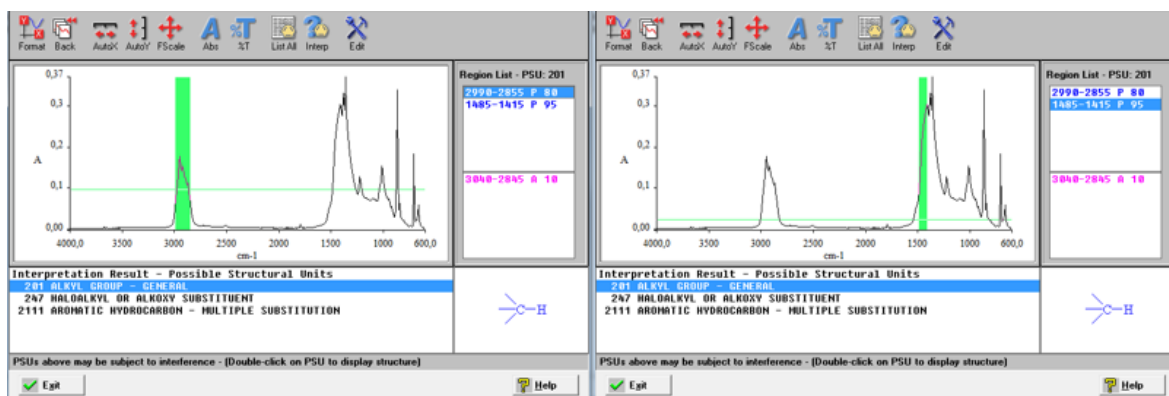


Figura B.4: Espectro do Sikabutyl-2 (unidade de estrutura 1).

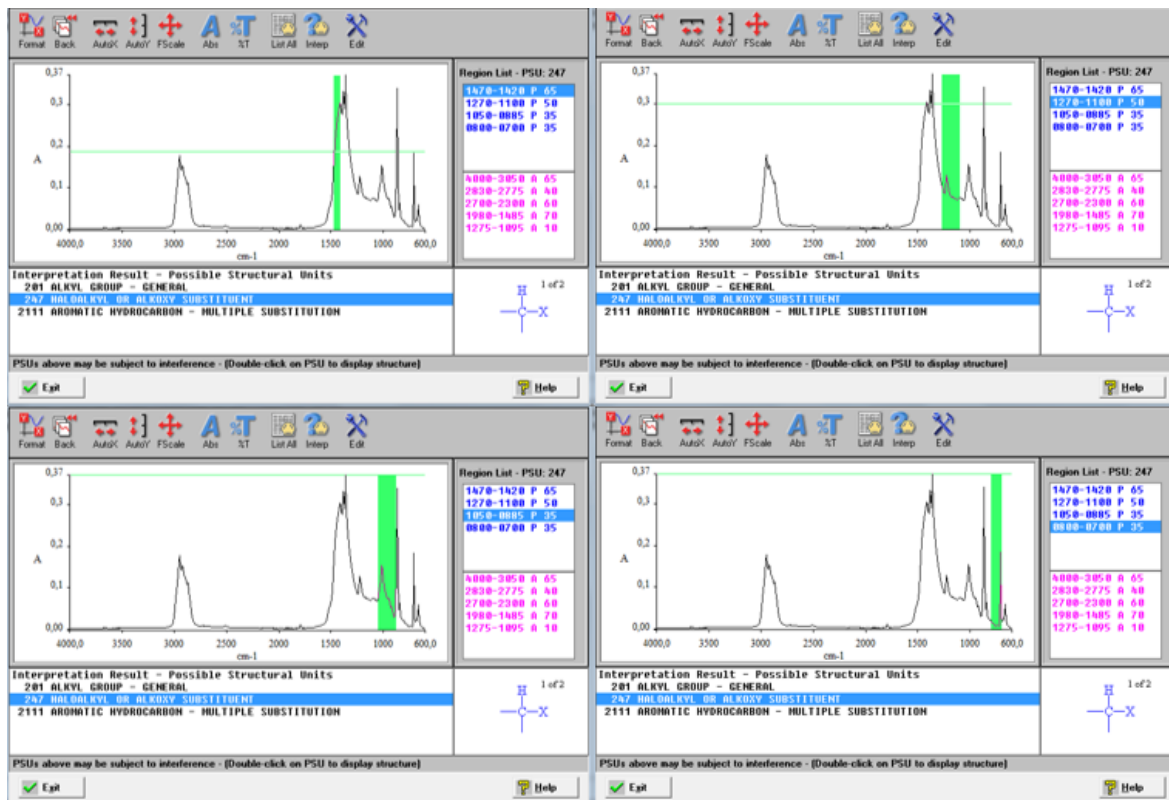


Figura B.5: Espectro do Sikabutyl-2 (unidade de estrutura 2).

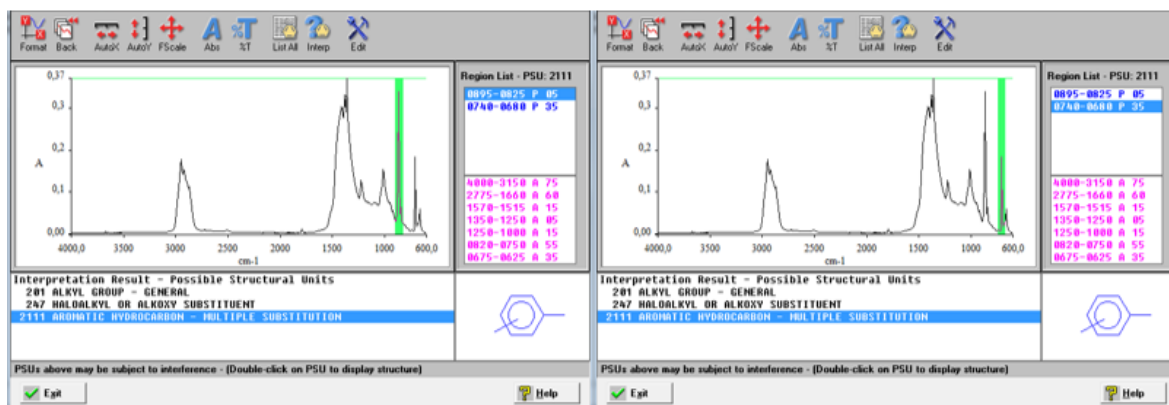


Figura B.6: Espectro do Sikabutyl-2 (unidade de estrutura 3).

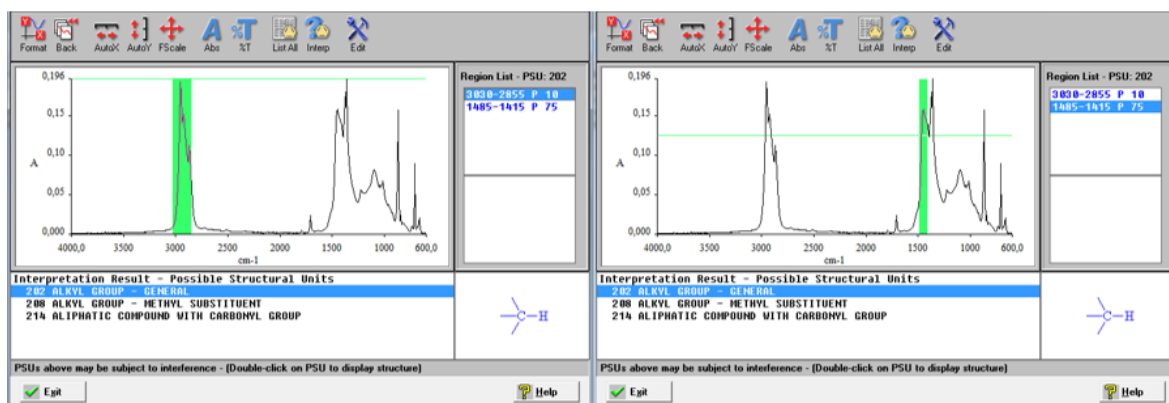


Figura B.7: Espectro do Selbutil-1 (unidade de estrutura 1).

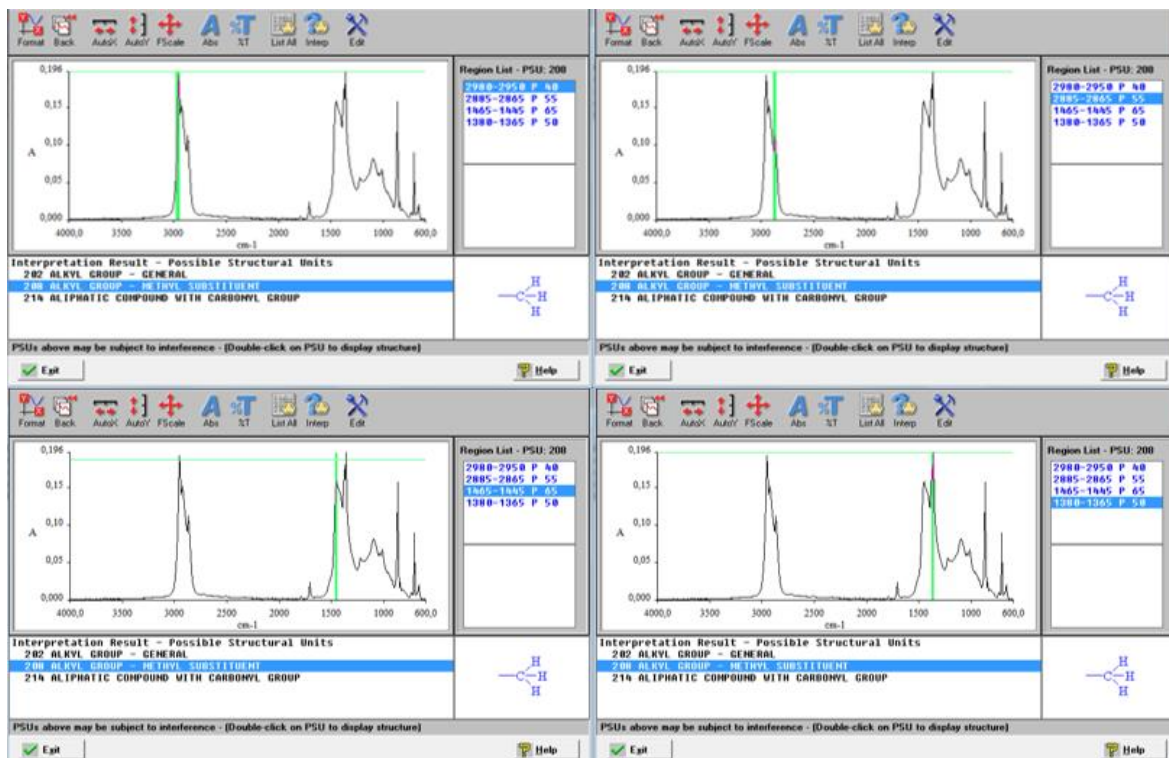


Figura B.8: Espectro do Selbutil-1 (unidade de estrutura 2).



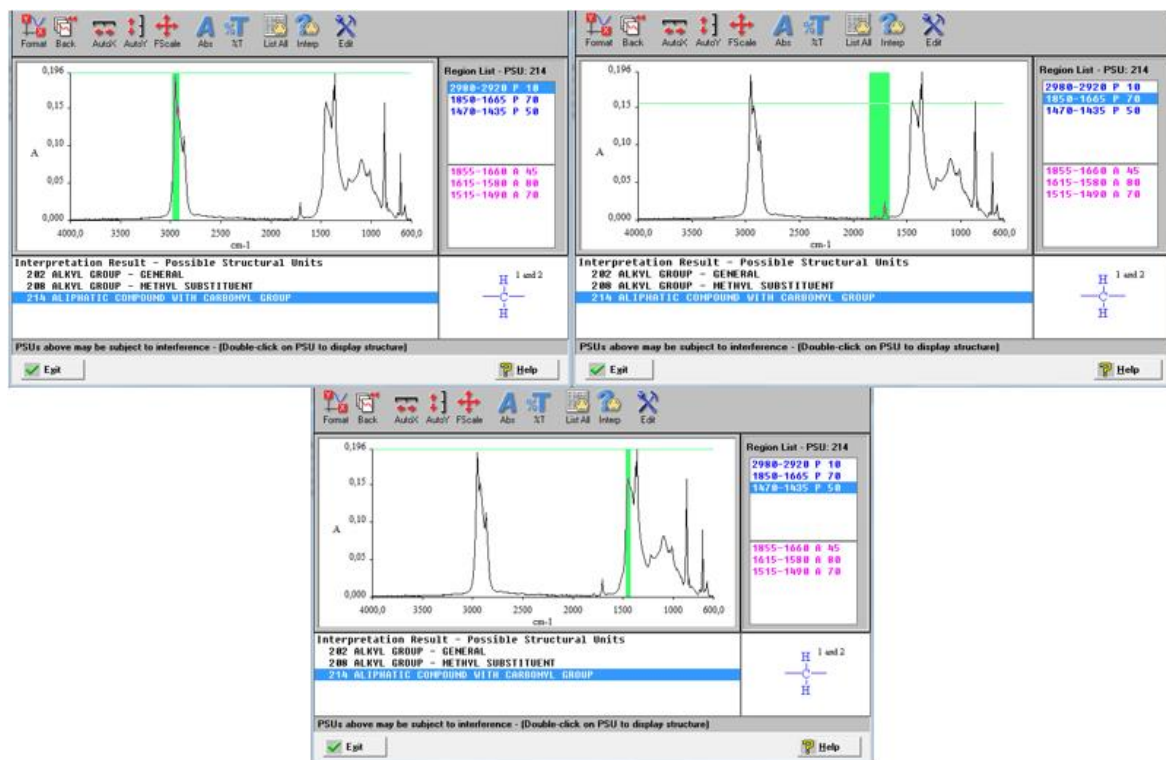


Figura B.9: Espectro do Selbutil-1 (unidade de estrutura 3).

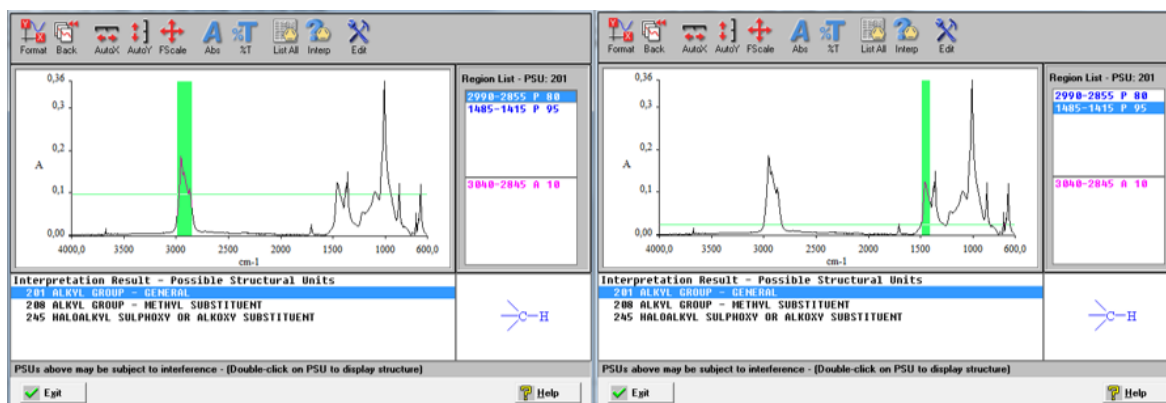


Figura B.10: Espectro do Selbutil-2 (unidade de estrutura 1).

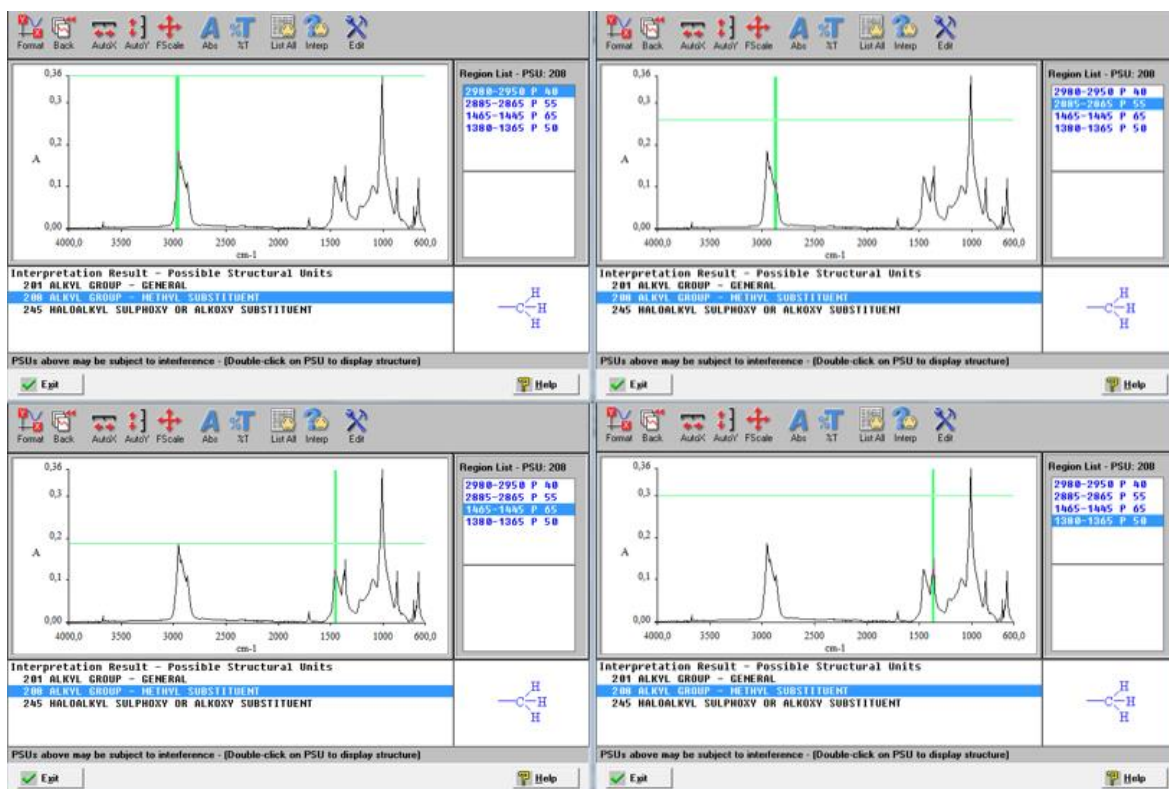


Figura B.11: Espectro do Selbutil-2 (unidade de estrutura 2).

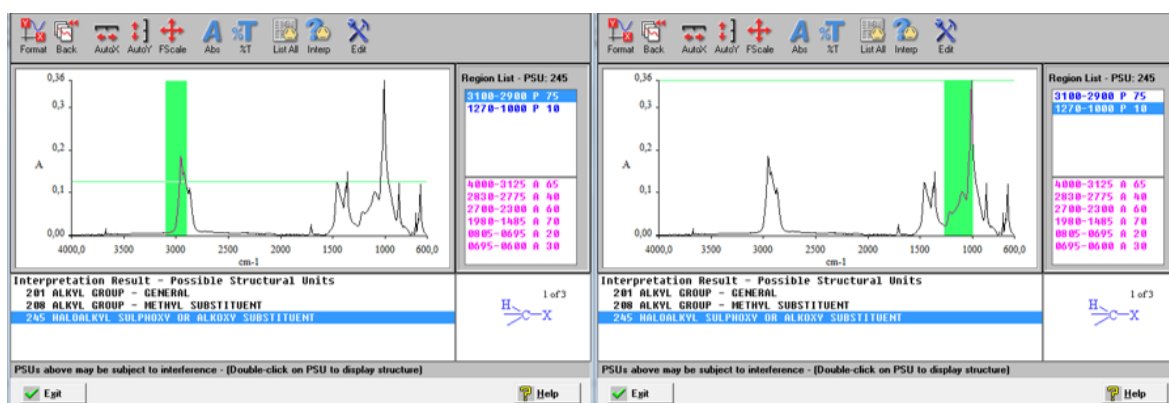


Figura B.12: Espectro do Selbutil-2 (unidade de estrutura 3).

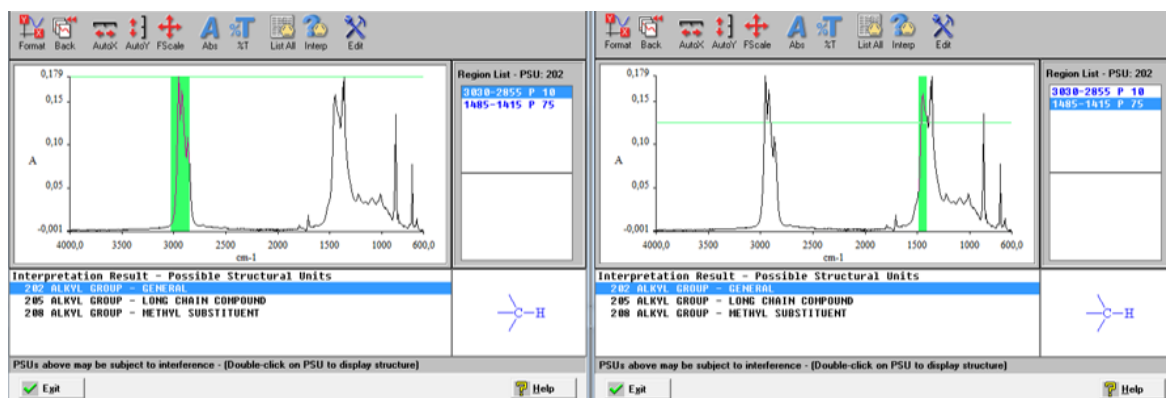


Figura B.13: Espectro do Selbutil-ICS (unidade de estrutura 1).

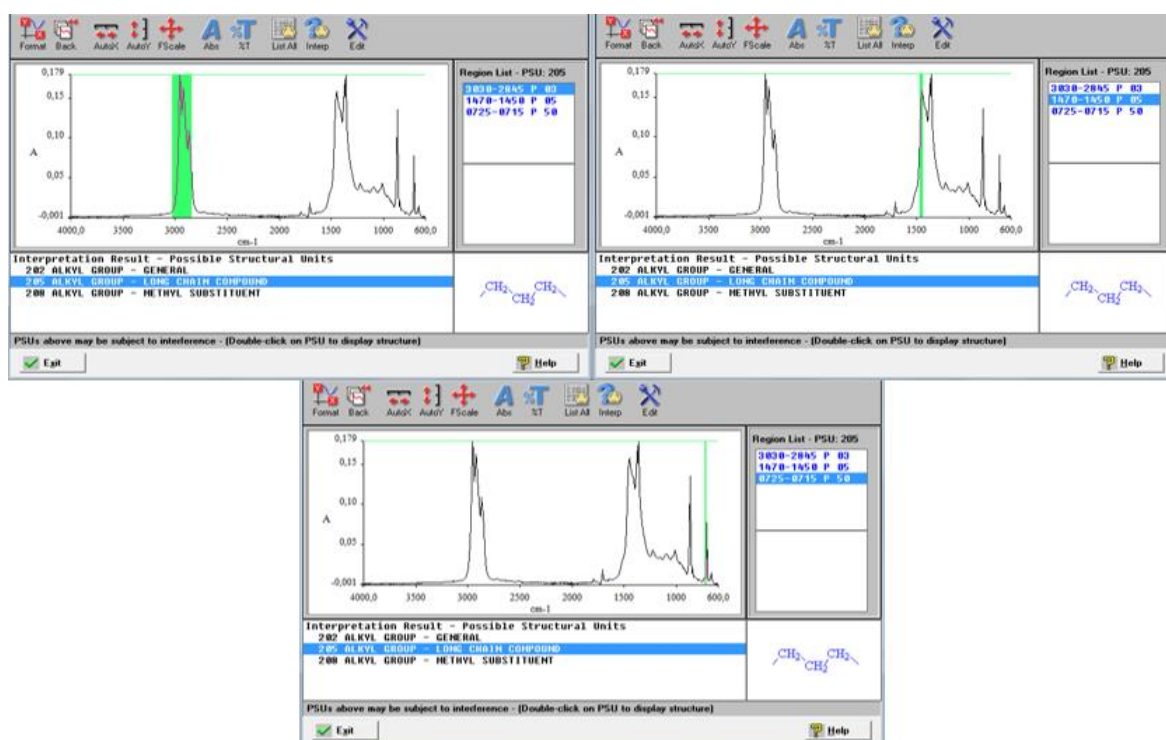


Figura B.14: Espectro do Selbutil-ICS (unidade de estrutura 2).



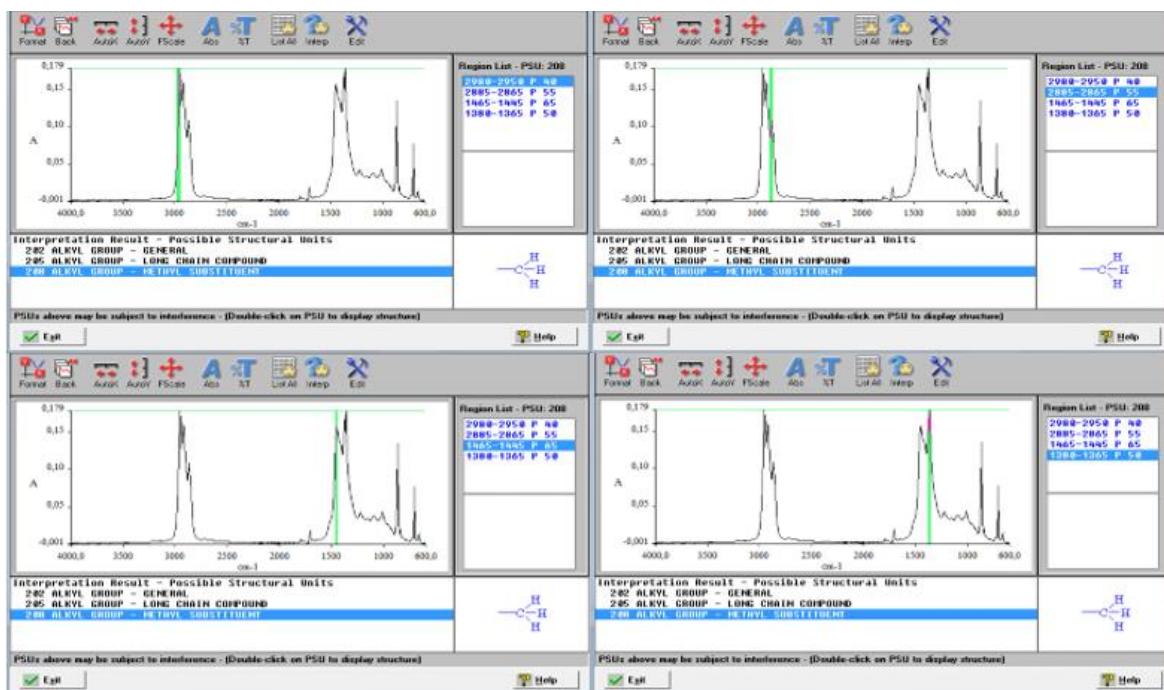


Figura B.15: Espectro do Selbutil-1CS (unidade de estrutura 3).

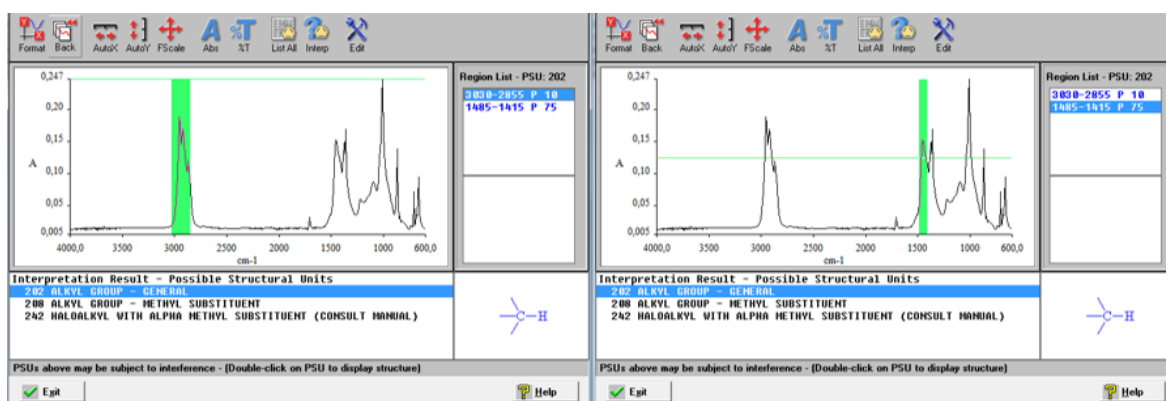


Figura B.16: Espectro do Selbutil-2CS (unidade de estrutura 1).

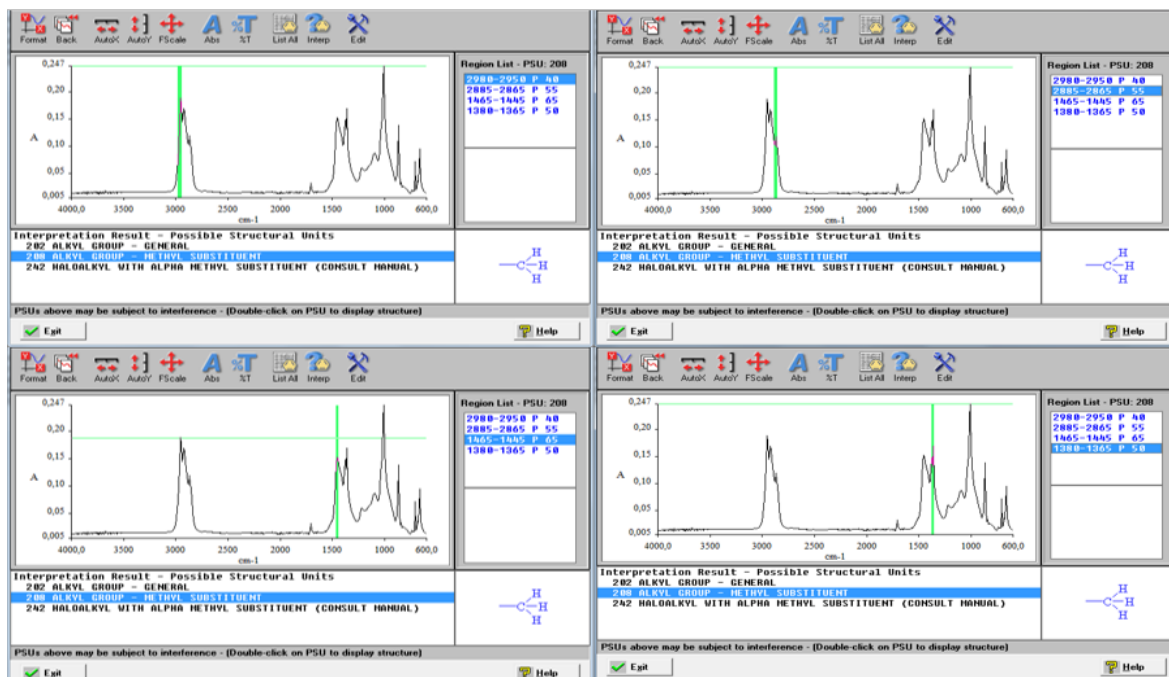


Figura B.17: Espectro do Selbutil-2CS (unidade de estrutura 2).

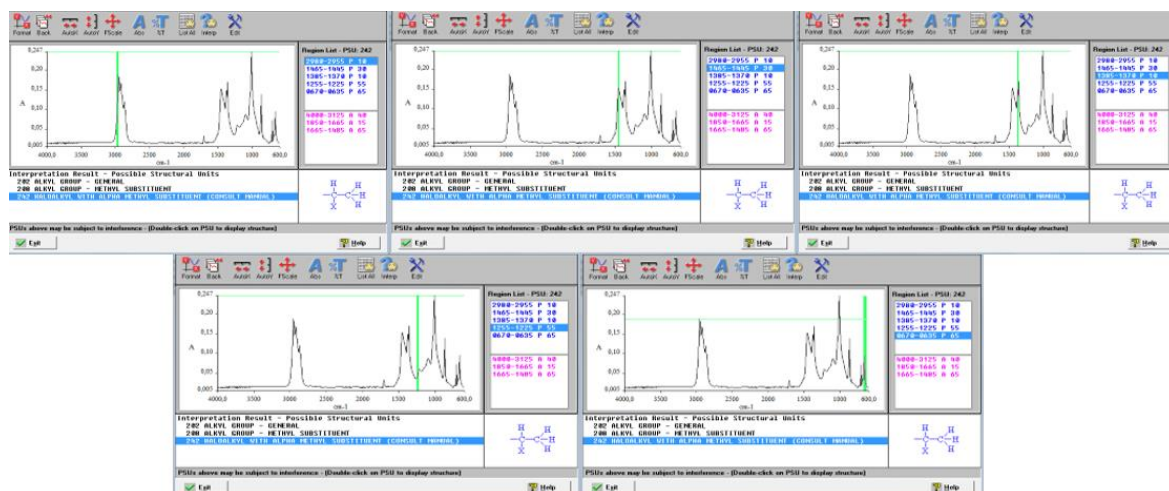


Figura B.18: Espectro do Selbutil-2CS (unidade de estrutura 3).

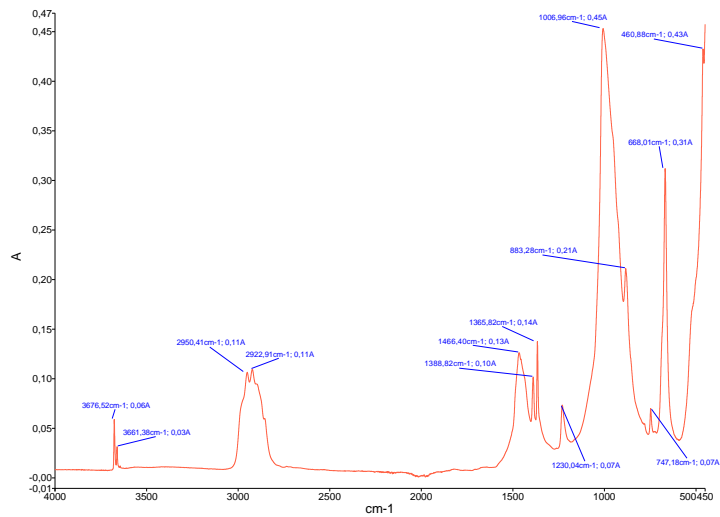


Figura B.19: Espectro de absorvância da borracha butílica.

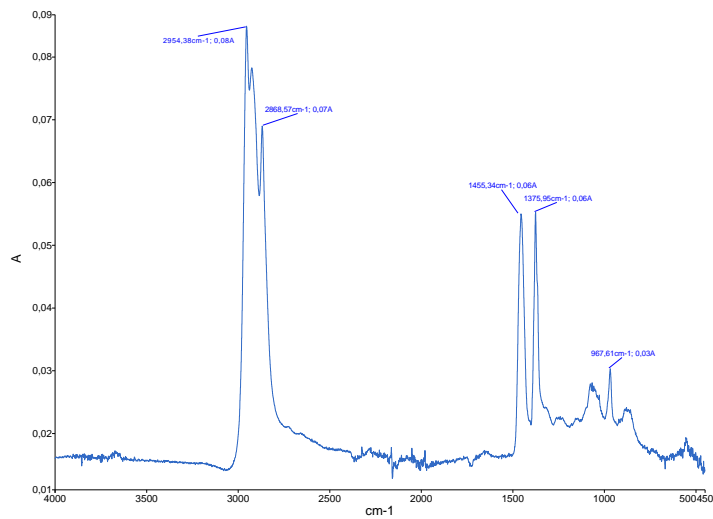


Figura B.20: Espectro de absorvância do agente de pegajosidade (resina de hidrocarbonetos).

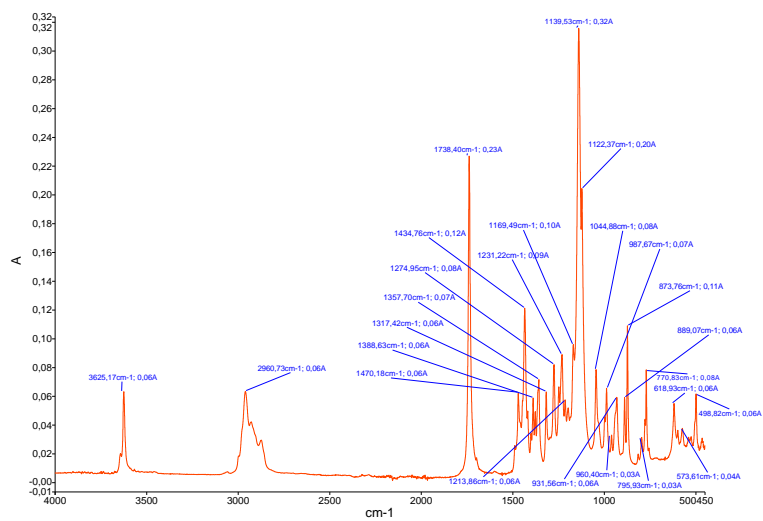


Figura B.21: Espectro de absorvância do agente antioxidante.

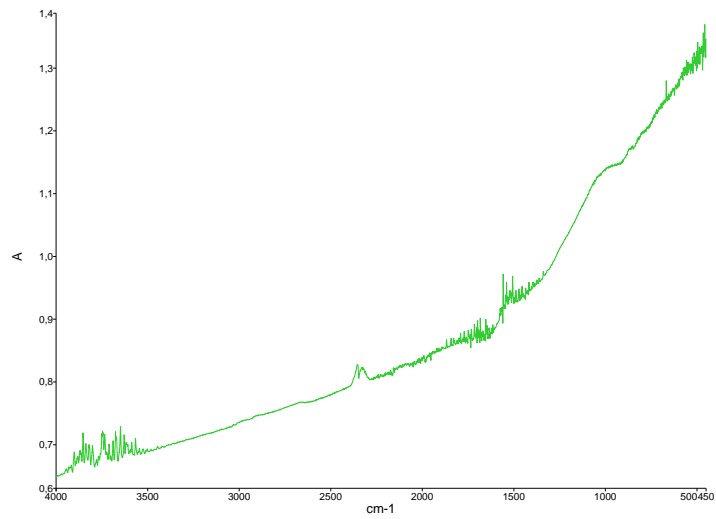


Figura B.22: Espectro de absorvância do pigmento.

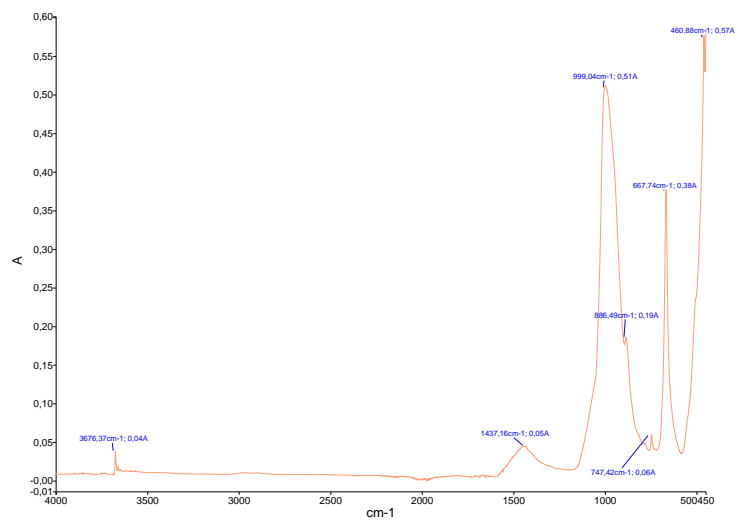


Figura B.23: Espectro de absorvância da carga 1.

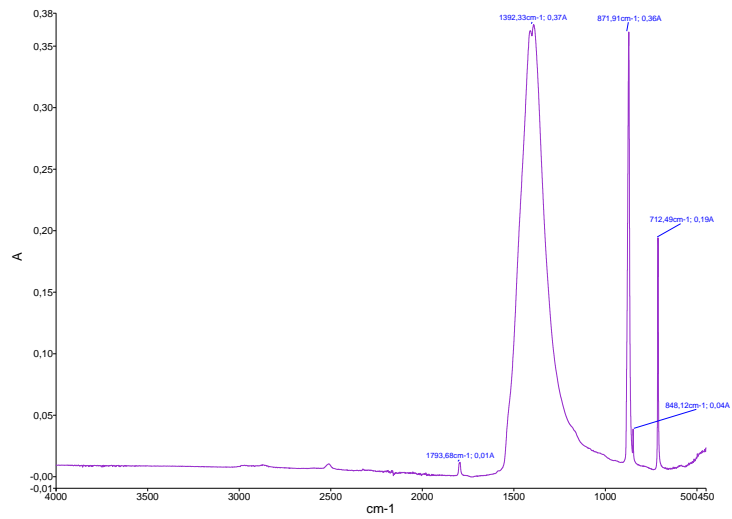


Figura B.24: Espectro de absorvância da carga 2.

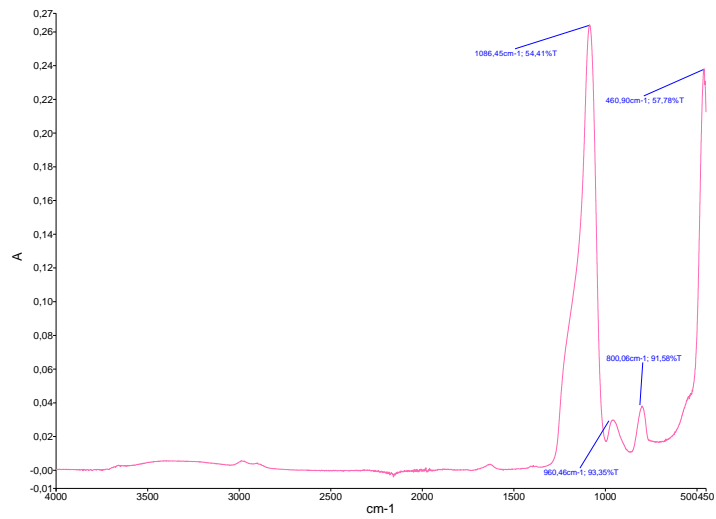


Figura B.25: Espectro de absorvância da sílica 1.

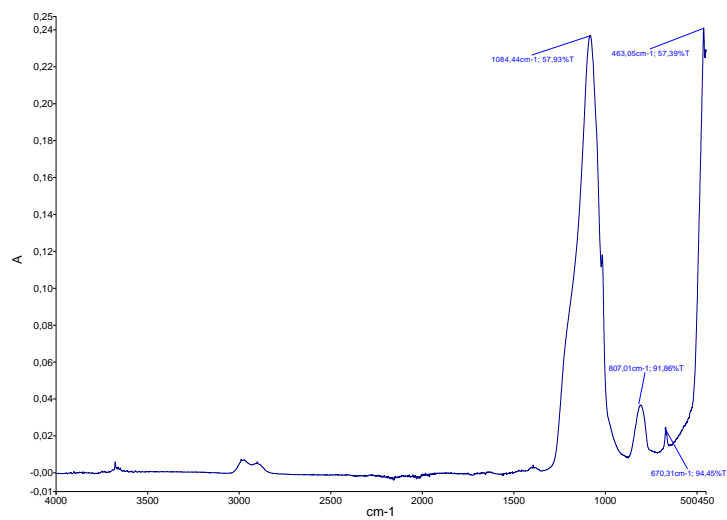


Figura B.26: Espectro de absorvância da sílica 2.

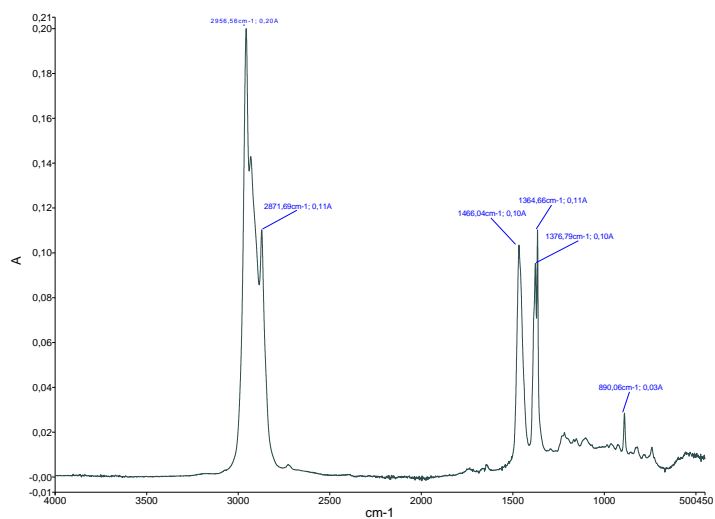


Figura B.27: Espectro de absorvância do plasticizante P1.

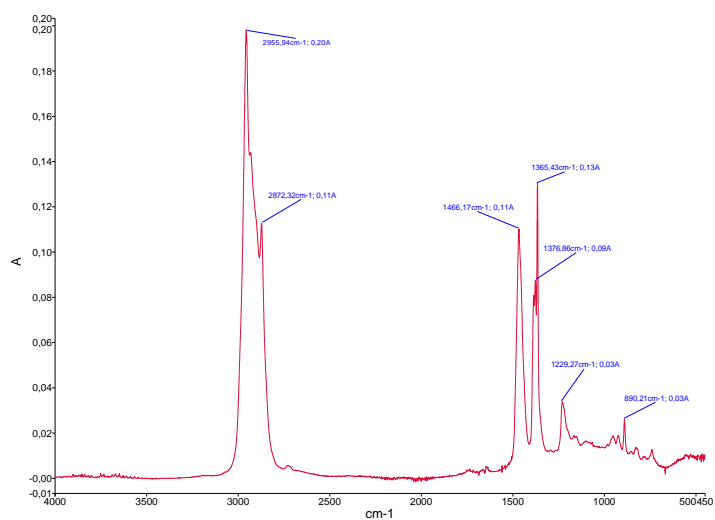


Figura B.28: Espectro de absorvância do plasticizante P2.

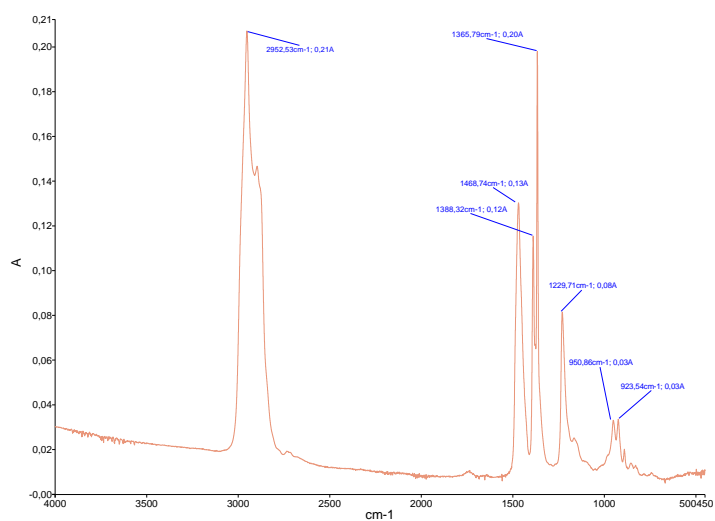


Figura B.29: Espectro de absorvância do plasticizante P3.

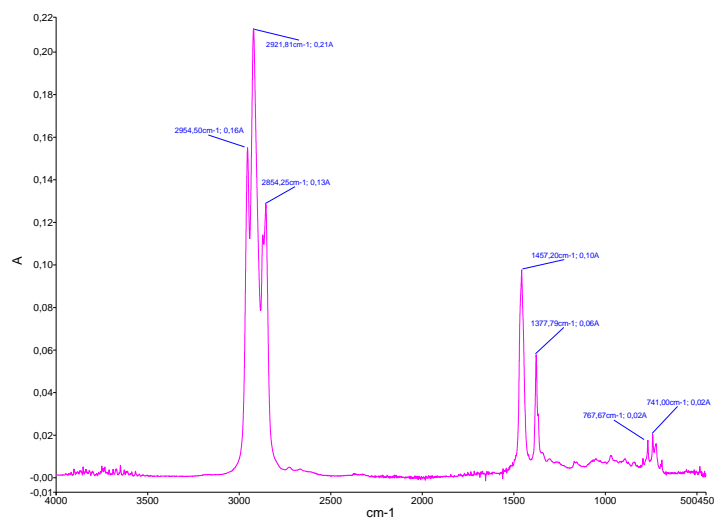


Figura B.30: Espectro de absorvância do solvente.

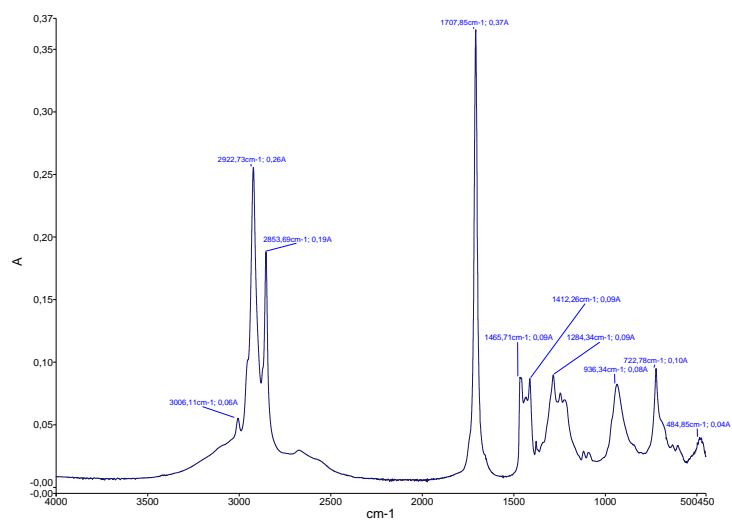


Figura B.31: Espectro de absorvância do auxiliar de processo.